

N^o D'ORDRE :
2456
SÉRIE A, N^o 1590

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Joseph WIEMANN

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Agrégé de l'Université

1^{re} THÈSE. — MÉTHODE GÉNÉRALE DE SYNTHÈSE DES GLYCOLS
R — CHO^H — CHO^H — R'. α , α' -DIÉTHYLÉNIQUES
PASSAGE DE CERTAINS DE CES GLYCOLS AUX
SUCRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1935** devant la Commission d'examen.

MM. LESPIEAU *Président.*

DUPONT }
BRUHAT..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935.

N^o D'ORDRE :
2456
SÉRIE A, N^o 1590

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Joseph WIEMANN

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Agrégré de l'Université

1^{re} THÈSE. — MÉTHODE GÉNÉRALE DE SYNTHÈSE DES GLYCOLS
R — CHO^H — CHO^H — R'. α , α' -DIÉTHYLÉNIQUES
PASSAGE DE CERTAINS DE CES GLYCOLS AUX
SUCRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1935** devant la Commission d'examen.

MM. LESPIEAU	<i>Président.</i>
DUPONT	} <i>Examineurs.</i>
BRUHAT.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
		A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
				MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
Charles FABRY....	T Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles PÉREZ. .	T Zoologie.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND .	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON ..	Mathématiques.

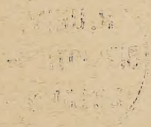
Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur R. LESPIEAU
Membre de l'Institut.

Hommage de respect et de reconnaissance.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

MEIS ET AMICIS



MÉTHODE GÉNÉRALE DE SYNTHÈSE DES GLYCOLS



PASSAGE DE CERTAINS DE CES GLYCOLS AUX SUCRES

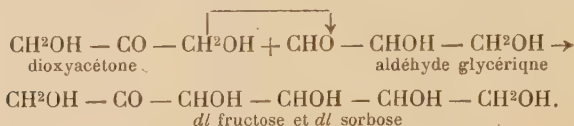
J. WIEMANN

INTRODUCTION

On ne connaît pas de réaction générale qui permette d'effectuer la synthèse immédiate des sucres ; dans ce domaine, seule, jusqu'à ces derniers jours, la condensation des aldéhydes, en présence des alcalis, avait donné des résultats intéressants : en effet elle avait permis à Emil Fischer et Tafel (1) d'obtenir, à partir d'un mélange d'aldéhyde glycérique et de dioxyacétone, deux sucres caractérisés par leurs osazones ; plus tard Wohl et Neuberg (2), puis Schmitz (3) montrèrent que soit l'aldéhyde glycérique, soit la dioxyacétone fournissent par condensation alcaline le *dl*-fructose et le *dl*-sorbose, dont les osazones sont précisément celles découvertes par Fischer.

Dans les deux cas pour expliquer la formation de ces cétohexoses, on est obligé de supposer une isomérisation soit

d'une partie de la dioxyacétone en aldéhyde glycérique, soit d'une partie de l'aldéhyde glycérique en dioxyacétone; c'est, en effet, seulement par condensation d'une molécule d'aldéhyde glycérique et d'une molécule de dioxyacétone que l'on peut expliquer par une réaction chimique connue, l'aldolisation, la formation des deux hexoses. La réaction est la suivante :

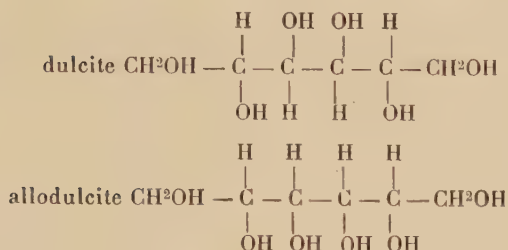


On est donc obligé d'admettre une isomérisation préalable de l'un des composés de départ. Mais cette isomérisation, quoique très probable, n'a jamais pu être mise en évidence, et l'on est amené à penser qu'au fur et à mesure de sa formation, l'isomère se condense avec le composé dont il dérive pour donner une cétose, car c'est seulement dans la formation de cette même cétose que l'on trouve une vérification de l'hypothèse émise.

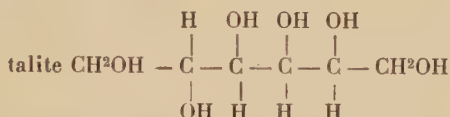
Voici comment le travail de synthèse de Fischer s'est poursuivi :

A partir du *dl*-fructose, qu'il appelait α acrose, Fischer est arrivé, par hydrogénation, à la *dl*-mannite, d'où par oxydation il a dérivé le *dl* mannose et l'acide *dl*-mannonique ; ce dernier peut être séparé, grâce à certains de ses sels, en ses composants, l'acide *d* et l'acide *l*. Par isomérisation sous l'action de la chaleur, en présence de pyridine ou de quino-
léine, ces acides se transforment partiellement en acides gluconiques et de ceux-ci on passe au glucose et aux termes de la série de la sorbite. La même méthode appliquée aux diacides correspondant à la sorbite conduit par réduction à la famille de l'idite.

Seulement aucune des réactions précédentes ne permet d'obtenir les sucres appartenant soit aux groupes suivants inactifs par nature :



soit au groupe actif suivant :



On peut passer de l'un des groupes à d'autres par les procédés cités plus haut : transformation d'une hexite en diacide et isomérisation partielle de celui-ci en présence de pyridine et c'est ce que Fischer avait déjà fait, mais les groupes de la dulcité et de la talite n'avaient pu être obtenus jusqu'à présent qu'à partir de sucres naturels possédant déjà cinq fonctions alcool, le xylose et le rahmnose.

Ainsi la synthèse des sucres, par condensation alcaline d'aldéhydes, a de très beaux succès à son actif ; néanmoins on peut lui adresser des critiques assez justifiées : elle est insuffisante, peu rémunératrice et souvent sans élégance.

Insuffisante puisqu'elle n'a permis la synthèse directe que de trois hexites sur six, puisqu'on n'a pu l'appliquer à la synthèse des sucres en C⁵ ou en C⁷ sans passer par les sucres en C⁶, qu'elle n'a pu donner les sucres dont la formule commence par un CH³, alors que le rhamnose, le rhodéose, le fucose sont des produits naturels intéressants.

Peu rémunératrice et inélégante, puisque les synthèses nécessitant une isomérisation sont pénibles et rendent peu.

L'oxydation du divinylglycol, qu'avait déjà essayée Griner par d'autres procédés, en utilisant le chlorate d'argent et l'acide osmique, a permis à M. Lespiau et à moi (4) de faire

la synthèse de la mannite *dl* et de l'allodulcite. Ce procédé, qui d'ailleurs donne d'assez bons rendements avait donc permis d'atteindre facilement par synthèse des groupes de sucres encore inconnus en partie.

J'ai cru devoir rappeler ce travail dans cette thèse car elle en est l'élargissement. Il est évident, en effet, qu'il est susceptible d'une assez grande généralisation. Un élève de Griner, Charon, avait décrit en 1899 un homologue du divinylglycol, le dipropénylglycol (6); je pouvais recommencer sur celui-ci les traitements auxquels nous avons soumis son homologue inférieur, dans l'espoir d'arriver à des hexites à 8 atomes de carbones $\text{CH}^3(\text{CHOH})^6\text{CH}^3$; je me demandai ensuite s'il ne serait pas possible d'atteindre le glycol intermédiaire, le vinylpropénylglycol, lequel me conduirait aux hexites $\text{CH}^3(\text{CHOH})^5\text{CH}^2\text{OH}$. Et quand j'y suis arrivé, la généralisation apparut évidente : préparer des glycols diéthyléniques par hydrogénation d'aldéhydes α -éthyléniques, puis ensuite oxyder.

Mais c'est dans le cas que nous avons étudié, M. Lespieau et moi, que la tâche était la moins difficile, car avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone le nombre de stéréoisomères s'accroît rapidement ; la séparation de ceux-ci, vu l'impossibilité de distiller, n'est réalisable que si l'on arrive à des corps voulant bien cristalliser, et la détermination de la formule stérique d'un composé isolé devient de plus en plus difficile.

J'ai étudié les conditions de condensation avec hydrogénation de diverses aldéhydes éthyléniques prises seules ou deux à deux, et cherché à séparer les stéréoisomères produits. De ces études on peut tirer parti pour une sorte de classification des radicaux. Puis j'ai procédé à l'oxydation et à la séparation des hexols formés.

Le présent travail se divise donc naturellement en deux parties :

Une première partie dans laquelle est étudiée la conden-

sation des aldéhydes α -éthyléniques, la liaison éthylénique se trouvant dans un noyau complexe ou non; l'hydrogénation de certaines de ces aldéhydes permettant une synthèse générale des glycols $R - \text{CHOH} - \text{CHOH} - R'$, quels que soient R et R' , à condition toutefois de présenter une double liaison au voisinage du CHOH .

Dans une deuxième partie sont exposés les résultats obtenus par l'oxydation de certains de ces glycols; oxydation qui a donné des sucres de certaines séries dont les unes se trouvent dans la nature, comme les hexites et les rhamnohexites, et dont les autres sont d'un genre encore inconnu, comme c'est le cas pour les diméthylhexites.

Les détails des expériences, les constantes des corps obtenus, les résultats numériques sont donnés dans la partie expérimentale pour ne pas alourdir l'exposé d'ensemble.

Il ne m'a pas paru utile de faire à part un exposé historique du sujet. Les résultats précédemment acquis sont indiqués à leur place respective.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE PREMIER

LES GLYCOLS $R - \text{CHOH} - \text{CHOH} - R'$

I. — HYDROGÉNATION D'UN MÉLANGE DE DEUX ALDÉHYDES α -ÉTHYLÉNIQUES : MÉTHODE GÉNÉRALE DE SYNTHÈSE DES GLYCOLS $R - \text{CHOH} - \text{CHOH} - R'$, α , α' -DIÉTHYLÉNIQUES

L'hydrogénation par le couple zinc-cuivre et l'acide acétique de l'acroléine d'une part, de l'aldéhyde crotonique d'autre part, avaient permis, il y a longtemps déjà, la synthèse du divinylglycol et celle du dipropénylglycol (5) et (6). Par un procédé analogue, ou par réduction électrolytique, ont été préparés ensuite l'hydrocinnamoïne, l'hydro- et l'isohydrobenzoïne, le 2, 3 butylenglycol, la pinacone, le citralglycol et récemment le dicyclopenténylglycol (9).

Les conditions de ces opérations ont été assez différentes : la réduction du groupement carbonyle dans les aldéhydes ou cétones saturées n'est possible, par voie électrolytique qu'à l'aide d'un haut survoltage nécessitant des électrodes de plomb ou de mercure (7). Avec le couple zinc-cuivre et l'acide acétique voici ce que l'on peut dire : pour l'aldéhyde cinnamique Thiele chauffe pendant plusieurs heures à l'ébullition, pour le citral avec le même couple mais à froid même au bout de six jours, je n'ai eu réduction que pour les deux tiers ; de plus tandis que pour l'aldéhyde crotonique la réduction n'est accompagnée, dans le mode opératoire indiqué par Charon que d'une élévation de température de quelques degrés, l'acroléine, traitée d'une façon analogue, s'échauffe

considérablement; avec elle la réaction notablement plus rapide est terminée en une ou deux heures. Les aldéhydes éthyliques α substitués donnent aussi les glycols correspondants, mais avec des rendements plus faibles, corrélativement le rendement en alcool α -éthylénique augmente.

Vu ces conditions d'hydrogénation si différentes, on pouvait s'attendre à ce que, suivant les cas, la réduction d'un mélange de deux aldéhydes donne seulement les glycols correspondant à chaque aldéhyde, avec peut-être très peu d'un glycol mixte, et même imaginer qu'il existe un voltage déterminé propre à chaque aldéhyde lors d'une réduction électrolytique. Or l'expérience montre au contraire, que souvent, surtout avec des mélanges d'aldéhydes très différentes, par exemple l'aldéhyde crotonique et le citral, le glycol mixte prédomine.

Le mécanisme de cette synthèse se fait évidemment en deux phases, 1 et 2 :

1^o Fixation d'un H sur chaque aldéhyde; cette fixation peut se faire soit par une action d'ions et alors de la façon suivante :

$R - CHO$ devient $R - \overset{+}{C}H - \bar{O}$ qui fixe $\overset{+}{H}$ donnant l'ion $R - \overset{+}{C}H - OH$ — lequel se décharge à la cathode, ou sur le cuivre du couple $Zn - Cu$; soit, comme l'admettent J. Tafel et K. Naumann (8) par suite d'une action de l'hydrogène atomique occlus dans la cathode laquelle donne de suite :



2^o Soudure de deux radicaux $R - CHOH$ — ou $R' - CHOH$ —, tantôt identiques, tantôt différents. On doit admettre que cette dernière soudure se fait à peu près instantanément et que la vitesse de réaction est déterminée par la phase (1).

Pour déterminer le rendement en glycol mixte nous devons faire intervenir les deux facteurs qui déterminent la réaction.

La vitesse de réaction est très variable, dans les conditions

envisagées elle décroît considérablement de l'aldéhyde crotonique au citral ; pour les aldéhydes α substitués les résultats ne sont pas aussi facilement interprétables, car la réaction secondaire, la production d'alcool α -éthylénique, prend une importance considérable ; pour les aldéhydes saturées la vitesse de réaction est pour ainsi dire nulle ; nous voyons donc que si nous voulons classer les radicaux liés à la fonction aldéhyde d'après la vitesse de réduction, nous devons placer en tête les aldéhydes α -éthyléniques et d'après les vitesses trouvées, nous aurons à peu près la classification suivante, en mettant en évidence le radical lié à la fonction aldéhyde :

Vinyl, propényl, citryl, radicaux saturés.

Je n'ai pu d'une façon précise classer les autres radicaux par rapport à ceux-ci, d'après la vitesse de réduction ; cette vitesse différente provient sans doute de la facilité plus ou moins grande de production de l'ion activé :



en effet, le voisinage de la double liaison en α produit deux doubles liaisons conjuguées, qui s'activent ; ce qui explique que les aldéhydes α -éthyléniques passent en tête.

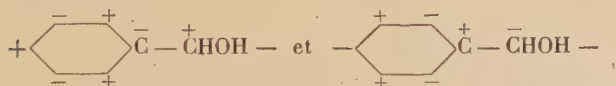
Au contraire la proportion de glycol mixte formée m'a permis d'obtenir des nombres, et c'est d'après ceux-ci que j'ai pu ranger tous les radicaux étudiés ; voici la classification obtenue :

Phényle, furyl, vinyl, propényl, citryl, diméthyl-vinyl, éthyl-méthyl-vinyl.

Dans ce rendement en glycol mixte intervient aussi la soudure des deux radicaux ; or cette soudure est sélective ; en effet, la réduction de deux aldéhydes voisins dans la classification précédente m'a toujours donné un excès de glycol mixte ; il faut évidemment opérer dans des conditions semblables (à froid dans le mélange glace et sel), et ajouter l'acide acétique très lentement.

Comment expliquer cette soudure sélective ? Je crois que ce n'est pas possible qu'à l'aide d'une interprétation électronique ; nous avons vu que la réduction donne un ion $R-\overset{+}{C}HOH-$, nous pouvons admettre qu'à la cathode, ce radical peut capter deux électrons et devenir $R-\overset{-}{C}HOH-$, lequel se soude immédiatement au radical précédent pour donner le glycol neutre $R-\overset{-}{C}HOH-\overset{+}{C}HOH-R$; si nous considérons deux radicaux différents $R-\overset{+}{C}HOH-$ et $R'-\overset{+}{C}HOH-$, par suite des différences des radicaux R et R' , l'une des formes $R-\overset{+}{C}HOH-$ ou $R'-\overset{+}{C}HOH-$ donnera plus facilement le radical activé portant le groupement $-\overset{-}{C}HOH-$; et la soudure donnant un glycol mixte se trouvera favorisée.

Ceci explique que le radical phényl se trouve placé un peu à part d'après le fait qu'il donne beaucoup de glycol mixte, même avec des aldéhydes éloignées de lui dans la classification, et qu'on ne trouve guère de glycol correspondant à l'autre aldéhyde ; par suite de symétrie le radical phényl peut donner, en effet, aussi bien l'une que l'autre des deux formes activées :



et l'une d'elle pourra toujours se souder avec la forme activée de l'autre aldéhyde hydrogénée pour donner le glycol mixte.

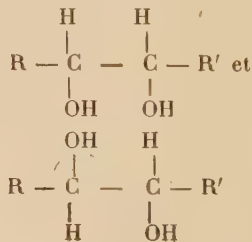
De ce qui précède on peut déduire aussi la façon d'opérer pour obtenir beaucoup de glycol mixte ; pour deux aldéhydes portant des radicaux qui sont voisins dans la classification, on ne gagnera pas beaucoup à prendre des proportions différentes du mélange équimoléculaire, tout au plus faudrait-il prendre un léger excès de l'aldéhyde portant le radical le plus à droite dans la classification précédente pour avoir en quantités égales les radicaux activés provenant des deux

aldéhydes. Pour deux aldéhydes éloignées dans la classification, si on les prend en mélange équimoléculaire, le rendement en glycol mixte sera faible, il y aura toujours un grand excès des ions correspondant à de l'aldéhyde la plus à gauche, donc au début formation du glycol provenant de cette aldéhyde seule, puis quand celle-ci aura disparu, il se formera le deuxième glycol ; si au contraire on prend un excès de la deuxième aldéhyde, de façon à avoir au début au moins des quantités à peu près égales de formes activées, provenant de chaque aldéhyde, on pourra arrêter la réaction quand l'aldéhyde réagissant le plus rapidement aura disparu, à moins que le glycol provenant de l'autre aldéhyde uniquement soit intéressant pour le but poursuivi.

II. — ISOMÉRIE DES GLYCOLS OBTENUS ET SÉPARATION DES DEUX ISOMÈRES

Dans chaque réduction on a donc obtenu un mélange des glycols correspondant aux trois formules planes (1) $R - \text{CHOH} - \text{CHOH} - R$, (2) $R - \text{CHOH} - \text{CHOH} - R'$, et $R' - \text{CHOH} - \text{CHOH} - R'$ (3). Lors de la distillation, la séparation en trois est en effet assez indiquée, quoique si les radicaux R et R' sont des homologues différant uniquement par un CH_3 , la séparation soit rendue difficile, les glycols s'entraînant l'un l'autre.

Mais chaque fraction est constituée par deux glycols diastéroisomères : un symétrique et un racémique dans le cas des glycols (1) et (3), deux racémiques dans le cas du glycol (2). Ces isomères sont représentés par les formules :



J'ai pu montrer cette dualité souvent en ayant recours aux deux phényluréthanes que donne chacune des fractions. C'est bien là une méthode générale, mais la séparation des deux solides obtenus, par cristallisation fractionnée, est souvent délicate. Les deux glycols correspondant à ces deux uréthanes sont régénérés ensuite.

Pour cette régénération, j'ai pu mettre au point une méthode intéressante.

Généralement, quand on voulait régénérer les alcools ou les glycols, on décomposait les phényluréthanes en traitant par la baryte (10) ou la potasse, et on opérait en tube scellé vers 150°; la réaction suivante se produisait :



C'est la méthode que j'ai appliquée pour obtenir le dipropénylglycol symétrique; seulement les glycols que j'ai étudiés sont des composés très fragiles, surtout en présence des acides et des bases; c'est pourquoi le rendement obtenu dans la décomposition des phényluréthanes par cette méthode est très faible.

Au contraire en chauffant les phényluréthanes dissous dans l'alcool absolu, en présence de baryte cristallisée, pendant plusieurs heures à la température d'ébullition de l'alcool, j'ai pu obtenir la réaction suivante :



cette réaction est presque quantitative; il y a en somme remplacement dans l'éther-sel de l'acide phénylcarbanilique d'un alcool secondaire par un alcool primaire; réaction normale puisque les alcools primaires sont considérés comme plus acides que les alcools secondaires.

Ceci paraît intéressant pour la régénération d'alcools fragiles, ou pour la séparation des alcools, à partir des phényluréthanes.

Dans quelques cas, surtout pour les glycols à poids molé-

culaire élevé, on arrive à retirer des quantités appréciables de l'un des glycols (l'inactif par nature, s'il y en a un dans le mélange) par cristallisation, surtout si l'on possède des germes : exemples le dipropénylglycol, le diéthyl, le diméthyl-divinylglycol (Voir partie expérimentale).

III. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES GLYCOLS OBTENUS.

Les glycols obtenus ont quelquefois pu être isolés à l'état cristallisé, mais le plus souvent, on les a eus liquides, ils ont alors la consistance visqueuse du glycol ordinaire ; cette viscosité augmentant d'ailleurs avec le poids moléculaire.

Ces glycols fixent tous de l'oxygène, cette absorption paraît intéressante, et je me propose d'étudier ultérieurement sa vitesse, ainsi que la nature des produits obtenus.

Un intérêt plus considérable encore paraît présenter leur déshydratation. M. Urion a déjà étudié celles du divinylglycol et du dipropénylglycol sur alumine (11), dernièrement MM. Tiffeneau et P. Weill (12) ont étudié la déshydratation acide du phénylvinyglycol, préparé par la méthode que je viens d'exposer, ils se proposent d'étudier aussi celle du divinylglycol par la même déshydratation acide. Dans toutes ces déshydratations on aboutit à des aldéhydes α -éthyléniques, qui comme l'a fait voir Urion, peuvent servir de matière première à une nouvelle réduction se produisant dans les mêmes conditions. Nous sommes donc là en présence d'un moyen de synthèse puissant et varié.

Ces glycols sont des substances très fragiles se prêtant facilement à des isomérisations et à des déshydratations. Ainsi j'ai observé que le citralglycol qu'avait déjà obtenu Verley (13), se déshydrate à la distillation en donnant une aldéhyde ; sans doute se trouve-t-on ici en présence d'une déshydratation hydrobenzoïnique, comme dans le cas du phénylvinyglycol, la réaction s'écrit alors :

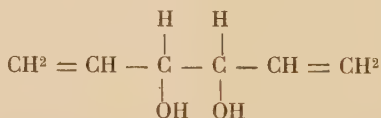
CHAPITRE II

PASSAGE DE CERTAINS GLYCOLS AUX SUCRES

I. — OXYDATION DU DIVINYLGLYCOL.

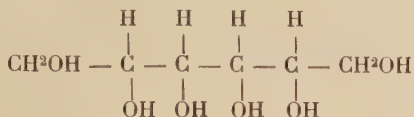
SYNTHÈSE DE LA *dl*-MANNITE ET DE L'ALLODULCITE

Nous avons vu que le divinylglycol est un mélange d'un composé symétrique et d'un racémique; Farmer, Garoia, Switz et Thorpe l'ont déjà prouvé (14) par hydrogénation, ils ont, en effet, obtenu ainsi deux glycols saturés, l'un solide, l'autre liquide; mais ils n'avaient pas isolé les deux composants du divinylglycol lui-même. J'ai montré dans le précédent chapitre que d'une façon générale on pouvait séparer ces deux glycols en passant par leurs phényluréthanes; c'est ce que j'ai fait aussi dans ce cas particulier; mais auparavant M. Lespieau et moi nous étions parvenu à isoler l'un des constituants, le divinylglycol symétrique et cela par un autre procédé: nous avons fixé quatre atomes de brome sur le divinylglycol de Griner, et isolé du produit obtenu un tétrabromure fondant à 174°, lequel débromé par le zinc en présence d'alcool donne le divinylglycol.



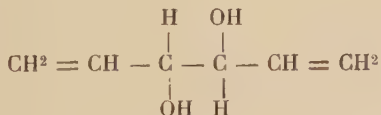
Celui-ci a été oxydé par le chlorate d'argent et l'acide osmique; nous avons ainsi obtenu un corps présentant tous les caractères d'une hexite, en particulier ceux de donner un acétal benzoïque et une hexaacétine; étant donnée la disposition des deux groupements oxyhydriles du centre de la molécule de départ, nous n'avions pu obtenir comme hexites que

la dulcite, la talite ou une hexite encore inconnue, l'allodulcité, de formule suivante :



Or l'hexite obtenue a toutes ses constantes et tous ses dérivés différents de ceux des deux hexites possibles connues, nous avons donc fait la synthèse de l'allodulcité ; celle-ci présente d'ailleurs avec la dulcité à peu près la même différence de point de fusion, que présentent entre eux l'acide mucique et l'acide allomucique, les deux diacides-alcools, qui peuvent théoriquement se déduire de ces deux hexites par oxydation et qui possèdent les mêmes symétries.

Par une oxydation identique du divinylglycol de Griner nous avons obtenu des cristaux avec un rendement de l'ordre de 30 o/o, mais ceux-ci se montrèrent constitués par un mélange d'au moins deux sortes de cristaux : les uns présentant tous les caractères de l'allodulcité, les autres, au contraire, ceux de la *dl*-mannite. Celle-ci provient évidemment de la fixation de quatre groupements oxyhydriles sur l'autre constituant du divinylglycol de Griner, le divinylglycol racémique de formule :



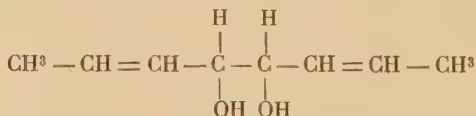
J'ai réussi à isoler ce dernier du divinylglycol de Griner en passant comme je l'ai déjà indiqué par les phényluréthanes ; je me propose de faire l'oxydation de ce dernier pour vérifier l'hypothèse émise.

L'isolement des deux hexites ci-dessus décrites a donc été fait par cristallisation ; j'ai essayé aussi de le faire en passant par les acétals, comme il est courant dans la série des sucres ;

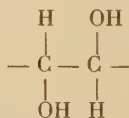
mais à côté des hexites on obtient aussi des aldohexoses, l'oxydation allant plus loin que le stade désiré, inversement il doit rester du divinylglycol non transformé ; le résultat de l'oxydation est donc un mélange assez complexe, et l'isolement de corps définis est difficile, comme c'est le cas général dans la série des sucres. Ainsi, nous avons pu en traitant le sirop après extraction des cristaux par la phénylhydrazine en solution acétique, isoler des cristaux jaunes fondant à 195°-200° au Bloc Maquenne qui ne sont autres que la phénylhydrazone du mannose *dl*.

II. — OXYDATION DU DIPROPÉNYLGLYCOL

J'ai pu en traitant le dipropénylglycol de Charon par l'isocyanate de phényle, obtenir deux phényluréthanes, d'où par la baryte et l'alcool absolu, d'après la réaction déjà indiquée, j'ai pu isoler deux glycols, l'un fondant à 48°, l'autre à 23° ; en ensemençant le dipropénylglycol de Charon refroidi avec des cristaux fondant à 48°, j'ai obtenu la cristallisation d'un quart du glycol ; j'ai pu avoir ainsi des quantités notables du glycol fondant le plus haut ; comme dans le cas du divinylglycol, celui-ci est le dipropénylglycol symétrique :



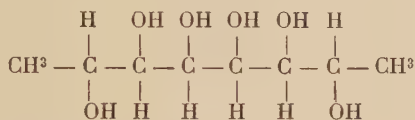
En l'oxydant par le chlorate d'argent et l'acide osmique, j'ai obtenu une diméthylhexite ; les deux premiers et les deux derniers radicaux oxhydriques, qui se trouvent près des groupements méthyle ont la position suivante :



Ils proviennent, en effet, de la fixation de deux OH sur une

liaison éthylénique, amenée par l'aldéhyde crotonique, fixation faite par le chlorate d'argent et l'acide osmique; or, comme l'ont montré Milas et Terry (15) et Géza Braun (16), on a dans ce cas une *cis*-addition, comme avec le permanganate de potassium et d'autre part l'aldéhyde crotonique, ainsi que l'acide qui en dérive, ont une liaison *trans* (17).

Il ne nous reste donc plus qu'à déterminer la position relative des deuxième et troisième, des quatrième et cinquième oxhydriles; or, la synthèse de la *dl*-mannite et de l'allodulcite ci-dessus décrite nous font prévoir que les deux oxhydriles voisins des deux oxhydriles déjà existants se trouvent du même côté dans la formule plane, écrite comme celles généralement adoptées pour de tels corps; ceci conduit à la représentation suivante :



Cette constitution est confirmée par les propriétés physiques de ce composé et de ses dérivés, comparés à ceux de l'allodulcite :

1^o Cette dernière donne un acétal dibenzoïque fondant à 249^o-250^o (Bloc Maquenne) c'est-à-dire à une température d'une trentaine de degrés plus élevée que les autres acétals des hexites connus; or, notre composé donne aussi un acétal dibenzoïque et celui-ci fond à une température du même ordre, 242^o au Bloc Maquenne et 237^o-238^o au tube capillaire.

2^o J'ai préparé l'hexa-acétine de l'allodulcite; le corps obtenu fond à 61^o, température bien plus basse que celle où fondent les autres hexa-acétines cristallisées connues; pour la diméthyl-hexite étudiée ici, l'hexa-acétine fond à 108^o5, température inférieure également aux points de fusion des autres hexa-acétines, les différences étant toutefois un peu moins accentuées.

3° On peut remarquer aussi que la différence des points de fusion des deux hexites elles-mêmes, l'allodulcite qui fond à 149° - 150° , l'hexite en question, qui fond à 161° - 162° n'est que de 12° environ, tandis que pour les glycols qui ont servi à les obtenir, le divinylglycol symétrique, qui fond à 18° et le dipropénylglycol symétrique qui fond à 48° , la différence est de 30° .

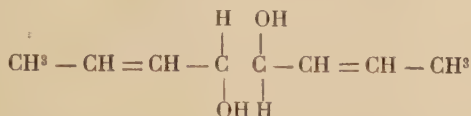
4° Un autre résultat confirme notre hypothèse : d'après les conditions de préparation, il semble qu'on pourrait obtenir aussi, en même temps que la diméthylhexite en question, deux isomères, qui seraient à celle-ci, ce que sont la talite et la dulcite à l'allodulcite ; or, à côté du composé principal, nous obtenons, en effet, mais en quantités très petites, des mélanges contenant deux composés fondant l'un à une trentaine de degrés plus bas, l'autre une trentaine de degrés plus haut que le corps principal ; ce sont des différences du même sens et plus accentuées que celles que présentent la dulcite et la talite avec l'allodulcite.

La même méthode d'oxydation a été appliquée au dipropénylglycol de Charon, qui comme nous l'avons vu est un mélange diastérisomérique d'un inactif et d'un racémique. Le mélange obtenu peut contenir *à priori* au moins six diméthylhexites, de plus nous avons vu que l'oxydation va toujours un peu plus loin que le but proposé, c'est pourquoi on prévoit ici l'existence de diméthyl céto-hexoses ; le produit obtenu généralement sous forme de sirop est donc un mélange très compliqué.

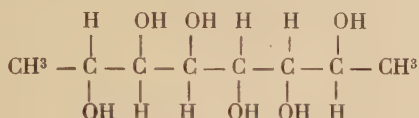
Néanmoins, il ne tarde pas à apparaître des cristaux, souvent même déjà au cours de l'évaporation.

Ceux-ci sont constitués par une diméthylhexite ; laquelle s'isole bien, elle est, en effet, très peu soluble dans l'eau (solubilité inférieure à 0,5 o/o à froid ; un peu, mais très peu supérieure à chaud) ; or, nous n'en avons pas trouvé dans l'oxydation du dipropénylglycol symétrique, cristallisé, étudié précédemment ; la diméthylhexite que nous étudions

ici provient donc de l'oxydation du dipropénylglycol racémique dont voici la formule :



Nous connaissons la position des deux oxhydriles du milieu, nous savons et pour les mêmes raisons que tout à l'heure, la position respective des deux oxhydriles voisins des groupements méthyl des deux extrémités de la molécule ; nous pouvons admettre que la position relative des deuxième-troisième, des quatrième-cinquième oxhydriles est celle que nous avons observée jusqu'à présent dans la *dl*-mannite, l'allodulcite et la diméthylhexite précédemment étudiées. Nous obtenons ainsi la formule suivante :



Cette formule comme dans le cas précédent est vérifiée par différentes analogies avec le composé présentant la même symétrie de la série des hexites non méthylés, c'est-à-dire de la mannite.

1° *Les solubilités.* — La diméthylhexite en question est la plus insoluble des hexites que nous avons obtenues jusqu'à présent ; la mannite est évidemment plus soluble (la diméthylhexite a deux groupements méthyl en plus, ce qui augmente certainement son insolubilité dans l'eau) ; elle est cependant l'hexite la plus insoluble de son groupe, la sorbite et l'idite, étant très solubles, même hygroscopiques ; aussi n'avons-nous pas pu isoler des composés analogues dans notre mélange, bien qu'il puisse y en avoir.

2° *Les points de fusion.* — La diméthylhexite dont nous parlons fond à 250° au bloc Maquenne, point de fusion très élevé ; la mannite fond plus bas, mais nous avons déjà vu

que pour elle les différences sont moins accentuées. Cependant son point de fusion (168°) est le plus élevé de son groupe, la sorbite fondant à 110° et l'idite à 73° .

3° *Les acétines*. — Comme dans les cas précédents, nous avons un abaissement considérable du point de fusion, quand nous passons de l'hexite à l'hexa-acétine ; nous passons ici de 250° , point de fusion de la diméthylhexite, à 159° , point de fusion de son hexa-acétine ; avec l'allodulcite, la mannite est seule des hexites dont les hexa-acétines cristallisées soient connues, qui présente un abaissement du même ordre ; quoi qu'il soit un peu moins accentué, il est encore de 50° .

L'oxydation devait venir confirmer la constitution spatiale des formules que nous venons d'établir ; malheureusement comme il arrive souvent dans cette série des sucres ; je n'ai obtenu, en général que des sirops ; l'oxydation par l'acide azotique étendu de la diméthylhexite correspondant à l'allodulcite a bien donné quelques cristaux, mais ceux-ci n'ont pu être identifiés avec aucun corps connu ; ici, en effet, nous ne nous trouvons pas, comme dans le cas des hexites en présence de fonctions alcool primaires et secondaires, qui présentent des aptitudes différentes à l'oxydation, nous avons uniquement des fonctions secondaires, et il n'y a pas de raison que l'une soit attaquée plutôt que l'autre, d'où une multiplicité considérable de produits possibles, dont le mélange donne les sirops très difficiles à résoudre.

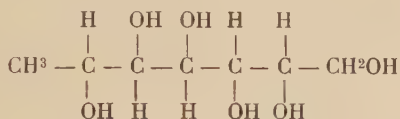
III. — OXYDATION DU VINYLPROPÉNYLGLYCOL

L'oxydation du vinylpropénylglycol devait donner des résultats intéressants : la synthèse totale des méthylhexites, série dans laquelle on ne connaît que les rhamnohexites, faites à partir des méthylpentites, dont quelques-uns sont des produits naturels. Je n'ai pu jusqu'à présent séparer le vinylpropénylglycol en ses deux racémiques diastéréoisomères ; la méthode des plényluréthanes doit bien s'appliquer

ici, seulement elle paraît très pénible dans ce cas particulier ; de plus, pour arriver à séparer les nombreux isomères pouvant résulter de l'oxydation, il faudrait partir de quantités considérables de plényluréthanes, je n'ai pu me les procurer jusqu'à présent.

J'ai donc oxydé le vinylpropénylglycol tel qu'il résulte de la réduction du mélange d'acroléine et d'aldéhyde crotonique c'est-à-dire un mélange de deux racémiques.

J'ai obtenu comme dans l'oxydation analogue du dipropénylglycol un seul solide, qui est une méthylhexite ; si nous admettons que l'analogie se poursuit, nous devons être en présence du corps suivant :



Diverses propriétés sont en faveur de cette formule :

1^o Cette méthylhexite est assez peu soluble dans l'eau, et très peu soluble dans l'alcool.

2^o Son point de fusion est intermédiaire entre celui de la mannite et de la diméthylmannite décrite ci-dessus ; il est plus proche de la mannite, comme il fallait s'y attendre, d'après l'abaissement du point de fusion bien connu que présentent les molécules à nombre d'atomes de carbone impair ; si au contraire, nous voulions ranger cette hexite dans la série de l'allite et de la diméthylallite, nous aurions une méthylhexite ayant un point de fusion plus élevé que son homologue inférieur et son homologue supérieur, qui ont tous les deux un nombre d'atomes de carbone pair, ce qui est impossible.

3^o Son hexa-acétine présente par rapport à la méthylhexite dont elle provient un abaissement du point de fusion de 50^o abaissement égal à celui que présentent la mannite et son hexa-acétine, de l'ordre de celui que présente la diméthylhexite étudiée ci-dessus ; le point de fusion est en tout cas

bien plus élevé que celui que nous observions pour les acétines de l'allodulcite et de la diméthylallite étudiée; il se range au contraire parfaitement bien entre celui des acétines de la mannite et de la diméthylmannite ci-dessus décrite.

Nous obtenons donc, en supposant la formule ci-dessus écrite exacte, un ensemble de propriétés bien cohérentes, ce qui est un critère très suffisant; l'oxydation étudiée n'a en effet, donné jusqu'à présent que des sirops; ce qui a été dit pour les diméthylhexites est vrai ici, les produits très variés que peut donner l'oxydation, les isomères possibles, demanderaient un travail plus considérable qu'il ne m'a été possible jusqu'ici; mais ce serait cependant d'un grand intérêt, aussi est-ce un des sujets que je voudrais bien me réserver dans l'avenir.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, sous la bienveillante direction de M. le Professeur Lespieau. Je suis heureux de lui faire ici l'hommage de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt constant avec lequel il a suivi mon travail, et les conseils autorisés qu'il m'a toujours prodigués depuis mon entrée à l'Ecole Normale.

Je remercie également M. le Professeur Dupont, à qui je dois de disposer depuis un an du temps nécessaire pour terminer mon travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

RÉDUCTION D'UN MÉLANGE D'ALDÉHYDES α -ÉTHYLÉNIQUES

Le mode opératoire de la réduction a été dans ses grandes lignes celui employé par Griner (5) pour la réduction de l'acroléine; il subit des variations quant à la durée de la réduction, qui peut parfois se prolonger pendant toute une semaine, comme par exemple dans le cas du citral. Il faut aussi modifier la façon d'opérer de Griner quand on se trouve en présence d'aldéhydes peu solubles dans l'eau; la réaction est alors effectuée en milieu eau-alcool; l'aldéhyde ou les aldéhydes sont dissoutes dans l'alcool, et on ajoute la quantité maximum d'eau, que l'on peut mettre sans faire précipiter les aldéhydes à froid; on s'arrange de façon à obtenir un demi à trois quarts de litre de solution pour les mélanges renfermant 2 mol.-g.; cette solution est versée avec précaution sur le couple zinc-cuivre; celui-ci est préparé en mettant 150 g. de zinc en rubans (épaisseur 1/50 mm., largeur 3 mm.), pour les 2 mol.-g. en question, dans une solution de sulfate de cuivre à 2 o/o; cette opération se fait dans le ballon même dans lequel on fera la réduction, ballon de 1 litre pour 2 mol.-g.; lorsque la décoloration de la solution est obtenue, on décante et on lave doucement à l'eau distillée le zinc recouvert du couple formé; c'est alors que l'on verse la solution des aldéhydes citée plus haut; puis le ballon est placé dans un bon mélange réfrigérant de glace et de sel. On

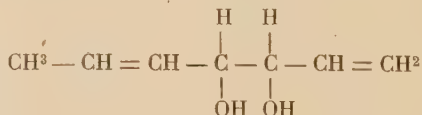
ajoute alors peu à peu 180 g. d'acide acétique cristallisable, en évitant que la température s'élève au-dessus de 10°.

Après filtration, quand on a jugé bon d'arrêter la réduction, l'alcool est chassé sous pression réduite; à ce moment si l'un des glycols formés est peu soluble dans l'eau, il y a formation de deux couches; si la couche surnageante, c'est-à-dire les glycols insolubles dans l'eau, est seule intéressante, on décante, on lave à l'eau pour enlever l'acétate de zinc et l'on distille; dans le cas contraire on épuise la liqueur à l'éther, on chasse l'éther et on distille.

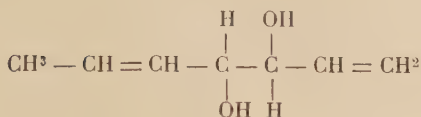
Acroléine et aldéhyde crotonique : Vinylpropénylglycols :
 $C^1H^{12}O^2$ ou $CH^3 - CH = CH - CHOH - CHOH - CH = CH^2$.

J'ai traité près de 2 kg. d'un mélange équimoléculaire d'acroléine et d'aldéhyde crotonique; le résultat du traitement donne en une seule distillation avec une bonne colonne Crismer, munie d'un rétrogradateur, trois fractions bien nettes; le rétrogradateur, et un bon reflux, sont ici nécessaires, car on est en présence de trois glycols présentant des points d'ébullition différant seulement d'une dizaine de degrés, et il se produit facilement un entraînement réciproque.

Les trois fractions sont à peu près de même masse et représentent chacune 16 à 18 o/o du mélange initial. Celle passant vers 100° sous 15 mm. est du divinylglycol de Griner, celle passant vers 125° sous 15 mm. du dipropénylglycol de Charon; la fraction passant à 111° sous 12 mm, est un mélange constitué par les deux stéréoisomères :



et



En effet, l'analyse a donné C 65,47 o/o ; H 9,58 o/o pour 65,63 o/o et 9,38 o/o qui correspondent à $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^2$; les constantes $n_D^{23} = 1,4732$ et $D_4^{23} = 0,9851$ donnent une réfraction moléculaire de 36,46 pour 36,64 calculée.

L'isocyanate de phényl m'a donné des phényluréthanes ; leur mode de préparation est décrit au début du deuxième chapitre de la partie expérimentale ; après plusieurs cristallisations dans le tétrachlorure de carbone et dans l'alcool, j'en ai isolé une, qui fond à $151^{\circ}5-152^{\circ}$: elle se resolidifie d'ailleurs en chauffant au-dessus du point de fusion et redevient liquide vers 160° ; en chauffant très lentement, elle ne fait que se ramollir à 151° , puis fond vers 160° , on semble être en présence de deux variétés cristallines ; à l'analyse elle donne C o/o 68,2 et H o/o 6,01 ; le calcul voulant pour $\text{C}^7\text{H}^{10}(\text{C}^6\text{H}^5 - \text{NH} - \text{CO}^2)^2$, C 68,8 et H 6,01. A côté de cette phényluréthane il en existe aussi une autre fondant plus bas, mais que je n'ai encore pu isoler avec un point de fusion bien net.

L'hydrogénation par le palladium colloïdal sur empois d'amidon, décrite ci-dessous, prouve la constitution du glycol en question.

Ethylpropyléthylèneglycols :



Le vinylpropénylglycol fixe facilement, en présence de palladium sur empois d'amidon, quatre atomes d'hydrogène ; on obtient après le traitement habituel un liquide et un solide.

Le liquide a les constantes suivantes :

$Eb_{15} = 109^{\circ}$; $n_D^{22} = 1,4420$; $D_4^{22} = 0,9430$. Le solide se présente en feuilles brillantes, onctueuses au toucher; il fond à 103° - 104° ; Mme E. Vénus-Daniloff a donné 98° - 99° pour l'éthylpropyléthylèneglycol, obtenu par hydrogénation de l'éthylbutyrylcarbinol (18); je pense qu'il s'agit d'un seul et même corps obtenu un peu plus pur par ma méthode.

L'analyse donne pour : le liquide : C o/o 63,07; H o/o 11,9; le solide : C o/o 64,20; H o/o 12,01; la théorie donne : C o/o 63,63 et H o/o 12,12 pour $C^7H^{16}O^2$.

Acroléine et furfurol : Vinylfurylglycol :



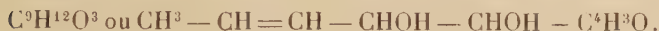
Le furfurol hydrogéné tout seul dans les mêmes conditions que ci-dessus donne surtout des résines, avec un peu d'alcool furfurylique et de produits distillables noircissant rapidement. Or il est très intéressant de constater que les mélanges du furfurol avec l'acroléine ou avec l'aldéhyde crotonique donnent des glycols mixtes avec d'excellents rendements. Ainsi 3 mol.-g. de furfurol et 4 mol.-g. d'acroléine donnent 15 o/o de divinylglycol et 40 o/o de vinylfurylglycol; on obtient donc surtout le glycol mixte. Voici les constantes du vinylfurylglycol : C o/o 61,96; H o/o 6,69 pour 62,34 o/o et 6,49 o/o calculés pour $C^8H^{10}O^3$.

Eb : 115° - 116° sous 3 mm.; $n_D^{21} = 1,5130$; $D_4^{21} = 1,1612$, ce qui donne R. M. 39,85 pour 40,24 théorique.

J'ai mis en évidence l'existence des deux racémiques prévus par la présence de deux carbones asymétriques, en traitant par l'isocyanate de phényle; on obtient deux phényluréthanes : une première (F. 189°) assez difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, elle donne à l'analyse N o/o 7,29 pour 7,14 calculé pour $C^{22}H^{20}O^5N^2$; et une deuxième (F. 116° -

118°) facilement soluble dans l'éther et l'alcool, et qui est purifiée en lavant à l'éther de pétrole ; elle donne à l'analyse N o/o 7,33.

Aldéhyde crotonique et furfurool : Propénylfurylglycol :



La même réduction que ci-dessus donne ce corps nouveau ; un mélange équimoléculaire m'a fourni 10 o/o de dipropénylglycol et 15 o/o de propénylfurylglycol. La réduction étant beaucoup plus lente pour l'aldéhyde crotonique que pour le furfurool celui-ci a le temps de former les résines que l'on obtient lors de sa réduction effectuée seule ; on peut d'ailleurs remarquer que la proportion d'aldéhyde crotonique transformée en glycols est de 25 o/o en ce qui concerne le dipropénylglycol et 10 o/o pour le propénylfurylglycol, soit en tout 35 o/o seulement ; alors que d'habitude il y a plus de 50 o/o d'aldéhyde transformée ; sans doute les produits de condensation du furfurool ont-ils donné des réactions secondaires ; les résines données par le furfurool peuvent d'ailleurs retenir une quantité notable de produits intéressants.

Le liquide obtenu, fraîchement distillé est presque incolore : il jaunit bientôt, et au bout de quelques mois devient même brun clair, comme le vinylfurylglycol. Ses constantes sont les suivantes :

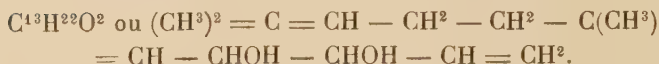
Eb : 125° sous 2 mm. 8 ; $n_D^{20} = 1,5120$; $D_4^{20} = 1,1322$, ce qui indique une réfraction moléculaire de 44,51 au lieu de 44,85 théorique. L'analyse donne : C o/o 63,86 ; H o/o 7,22 pour 64,29 et 7,14 pour $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^3$.

Ici encore l'isocyanate de phényle a fourni deux phényluréthanes ; une première difficilement soluble et par conséquent facilement isolable, fondant à 222°-223° au bloc Maquenne, brunissant et fondant un peu plus bas au tube

capillaire, et une deuxième très soluble fondant beaucoup plus bas.

A l'analyse, elle (F 222°-223°) donne N o/o 7,04 ; le calcul pour $C^{23}H^{22}O^5N^2$ voulant N 6,90.

Acroléine et Citral : Vinylcitrylglycol :



Le couple zinc-cuivre a été laissé au contact du liquide jusqu'à ce que l'odeur de l'acroléine ait totalement disparu, ce qui demande trois jours ; l'alcool étant chassé, la couche supérieure est lavée à l'eau pour enlever l'acétate de zinc et le divinylglycol ; à la distillation elle donne une tête abondante (25 o/o du mélange) contenant plus de 90 o/o de citral non attaqué, le dosage de ce dernier a été fait par la méthode de Tiemann (19), en traitant par le sulfite et le carbonate acide de sodium ; la couche aqueuse extraite plusieurs fois à l'éther donne les produits d'hydrogénation de l'acroléine. J'ai obtenu ainsi pour 1 mol.-g. d'acroléine et 1 mol.-g. de citral, 0,13 mol.-g. de vinylcitrylglycol, 0,12 mol.-g. de divinylglycol et 0,1 mol.-g. d'un oxyde $C^{20}H^{32}O$ duquel je parlerai plus loin sous la rubrique citralglycol. Ici encore la différence considérable de la vitesse de réduction entre l'acroléine et le citral ne permet d'obtenir que relativement peu de glycol mixte.

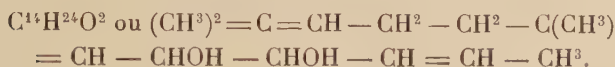
Voici les constantes du vinylcitrylglycol :

Eb : 161° sous 10 mm. ; $n_D^{22} = 1,4928$; $D_4^{22} = 0,9463$, ce qui donne une réfraction moléculaire R. M. = 64,46 pour 63,90 calculé d'après la formule. L'analyse donne : C o/o 74,12 ; H o/o 10,6 au lieu de 74,20 et 10,5 correspondant à la formule $C^{13}H^{22}O^2$.

Ce glycol qui est un liquide visqueux incolore doit renfermer quelques pour cent d'isomères provenant du citral α ,

que contient toujours le citral du commerce; il doit être constitué comme dans les cas précédent par un mélange de deux racémiques provenant de la présence des deux carbones asymétriques qui portent les groupements oxhydriels.

Aldéhyde crotonique et citral : Propénycitryl glycol :



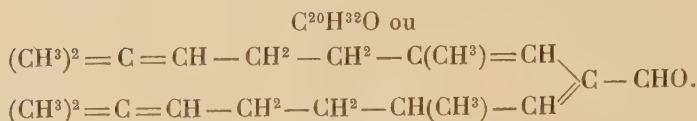
En procédant comme ci-dessus 1 mol.-g. d'aldéhyde crotonique et 1 mol.-g. de citral donnent 0,32 mol.-g. de propénycitrylglycol, 0,05 mol.-gr. de dipropénylglycol et très peu de l'oxyde $\text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{O}$. Nous sommes ici dans de bonnes conditions pour obtenir du glycol mixte : les deux aldéhydes ont des vitesses de réduction pas trop différentes, les produits de réduction se forment bien, il n'y a pas production de résines comme pour le furfural; les carbones en β par rapport à la fonction aldéhyde sont l'un mono- l'autre bi-substitué.

Le propénycitrylglycol fraîchement distillé est un liquide visqueux incolore, qui depuis cinq mois s'est bien conservé; il a les constantes suivantes :

Eb : 169°-170° sous 9 mm. ; $n_D^{22} = 1,4930$; $D_4^{22} = 0,9304$, ce qui donne une réfraction moléculaire de 69,38; le calcul pour le composé en question indiquant 68,50.

L'analyse donne : C 0/0 74,5; H 0/0 10,73 pour 75,00 et 10,7 calculé pour : $\text{C}^{14}\text{H}^{24}\text{O}^2$.

Comme dans le cas précédent, ce glycol doit renfermer un peu de glycols isomères entre eux, provenant du citral α ; de plus nous sommes en présence du mélange de deux racémiques, vu l'existence des deux carbones asymétriques portant les oxhydriels.

Essai de préparation du citralglycol; composé :

Le citral réduit dans les mêmes conditions ne m'a pas donné le cytralglycol de Verley $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{O}^2$; mais j'ai obtenu avec un très bon rendement un corps $\text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{O}$ possédant des propriétés voisines de celles indiquées par cet auteur pour son glycol, sauf naturellement sa composition centésimale; j'ai trouvé, en effet C o/o 82,66 et H o/o 11,05 ce qui correspond bien à l'oxyde $\text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{O}$, qui veut C o/o 83,33 et H o/o 11,11, alors que le glycol $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{O}^2$ a pour 100 C 78,43 et H 11,15. Les autres constantes sont $n_D^{20} = 1,4975$; $D_4^{20} = 0,9051$; Verley donne pour le citralglycol : $n_D^{14} = 1,500$ et $D_0 = 0,934$.

Le corps obtenu est un liquide très mobile alors que tous les glycols que j'ai obtenus sont des liquides visqueux, dont la consistance rappelle celle du glycol ordinaire.

La réfraction moléculaire est d'ailleurs aussi en désaccord avec l'hypothèse du glycol; en effet, dans ce cas la réfraction moléculaire théorique serait 95,742, celle trouvée 98,211; l'oxyde, au contraire, donne une réfraction moléculaire de 93,20; une cétone ou aldéhyde provenant de la déshydratation du glycol, suivie ou non de transposition, voudrait une réfraction moléculaire théorique de 92,71; nous aurions donc ici une exaltation de 0,5, or, on pouvait attendre celle-ci d'une aldéhyde α -éthylénique, et nous croyons, en effet, nous trouver dans ce cas pour les raisons suivantes :

Le réactif de Schiff donne une coloration rouge-violet;

Le chlorhydrate de semicarbazide, additionné de carbonate de sodium en solution aqueuse, fournit en présence d'un peu d'alcool méthylique (exempt d'acétone), et en chauffant au bain-marie, une semicarbazone; celle-ci recris-

tallisée dans l'eau, dans laquelle elle est très peu soluble à chaud, fond à 305° au bloc Maquenne, en fusion instantanée; elle se décompose lentement dès 265° .

J'ai donné la formule développée de l'aldéhyde formée en tête de ce paragraphe.

Acroléine et benzaldéhyde : phényléthénylglycol :



La réduction effectuée suivant le mode opératoire indiqué au début du chapitre, a été poursuivie jusqu'à ce que l'odeur de l'aldéhyde benzoïque ait disparu, ce qui a demandé quatre jours; un mélange de deux mol.-g. d'aldéhyde benzoïque et d'une mol.-g., un tiers d'acroléine a ainsi donné 0,05 mol.-g. seulement de divinylglycol, 0,2 mol.-g. d'alcool benzylique, près de 0,5 mol.-g. de glycol mixte, et un résidu solide dans lequel j'ai pu caractériser l'hydrobenzoïne par son point de fusion 137° .

L'alcool benzylique a été caractérisé par ses constantes : Eb. : 98° - 99° sous 15 mm.; $D_4^{25} = 1,0415$; $n_D^{25} = 1,535$.

Le phényléthénylglycol ainsi obtenu est un liquide visqueux, peu soluble dans l'eau, distillant à 132° - 133° sous 2 mm. 9; refroidi par l'air liquide, il reste facilement en surfusion; néanmoins par agitation et frottement de la masse très visqueuse, on obtient une poudre qui fond de -30° à -15° ; on est donc sans doute en présence d'un mélange, qui ne peut être que celui des deux formes diastéréoisomériques prévues par la théorie.

L'indice et la densité $n_D^{24} = 1,5508$; $D_4^{24} = 1,1046$ donnent une réfraction moléculaire de 47,35 parfaitement d'accord avec celle calculée d'après la formule qui est de 47,36.

MM. M. Tiffeneau et P. Weill (12) par réduction par le couple zinc-cuivre en solution hydroalcoolique d'un mélange d'acroléine et d'aldéhyde benzoïque ont pu isoler un phényl-

éthénylglycol passant à 164° sous 15 mm. et fondant à 43° ; sans doute leur procédé opératoire un peu différent leur a-t-il donné un seul des deux composés prévus par la théorie; je compte reprendre bientôt cette variante intéressante de la réduction d'un mélange d'aldéhydes.

Aldéhyde crotonique et aldéhyde benzoïque.

Phénylpropénylglycol :



Un mélange constitué par une mol.-g. de chaque aldéhyde a été réduit pendant trois jours, à ce moment le mélange gardait encore un peu l'odeur piquante de l'aldéhyde crotonique. A la distillation j'ai pu isoler : 0,2 mol.-g. d'alcool benzylique, 0,23 à 0,25 mol.-g. de glycol mixte, environ 0,05 mol.-g. seulement de dipropénylglycol; il y avait également un résidu solide, entraîné à la première distillation, effectuée sans colonne; ce dernier était constitué en majeure partie par de l'hydrobenzoïne, caractérisé par son point de fusion de 134° .

Le phénylpropénylglycol obtenu est un liquide visqueux, incolore, très peu soluble dans l'eau, distillant à 139° sous 2 mm, 6; refroidi avec de l'air liquide, on peut par agitation ou frottement de la masse très visqueuse obtenir un solide; mais celui-ci fond de -25° à -10° ; il semble donc encore ici exister le mélange des deux racémiques prévus par la théorie.

Les constantes de ce glycol sont les suivantes : $D_4^{24} = 1,0729$; $n_D^{24} = 1,5425$, d'où une réfraction moléculaire de 52,23 pour une réfraction théorique de 51,92.

Dans la réduction que l'on vient d'étudier, ainsi que dans celle qui précède, où nous sommes en présence de l'aldéhyde benzoïque et d'une autre aldéhyde éthylénique, il faut remarquer que la quantité de glycol provenant de cette autre

aldéhyde seule est très petite ; elle est de l'ordre du dixième de la quantité de glycol mixte, alors que dans tous les autres cas, elle est du même ordre, surtout en ce qui concerne l'acroléine ; l'aldéhyde benzoïque ou le radical phényle se met donc bien à part dans la classification des radicaux que je donne à la fin de ce chapitre.

Dans le but d'étudier les réductions de mélanges d'aldéhydes α -éthyléniques α -substitués entre elles et avec des aldéhydes α -éthyléniques non α -substitués, j'ai employé la diméthylacroléine et l' α -méthyl- β -éthylacroléine ; ces aldéhydes ont été préparées d'après le mode opératoire indiqué par Grignard et Abelman (20), en condensant le propanal avec lui-même et avec l'éthanal en présence de potasse et de beaucoup d'éther, puis en déshydratant les aldols obtenus. Les glycols provenant de la réduction de ces deux aldéhydes seules n'étant pas connus, je vais d'abord les décrire.

α, β diméthylacroléine : di (α, β diméthylvinyl) glycol :



Alcool diméthylacrylique :

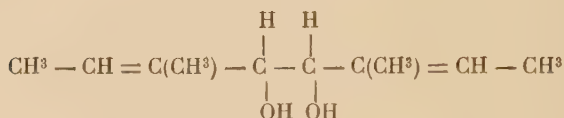


Les rendements en glycols dans la réduction des aldéhydes α -éthyléniques α -substitués semblent moindres que précédemment ; ainsi 32 g. de diméthylacroléine n'ont donné que 8 g. de glycol passant à 132°-135° sous 12 mm. ; le glycol pur passait à 133°-135° sous 12 mm. ; il avait les constantes suivantes : $D_4^{20} = 0,9653$ et $n_D^{20} = 1,4821$ ce qui indique une réfraction moléculaire de 50,48, celle calculée pour la formule ci-dessus étant de 50,49.

Ce glycol est un mélange d'un composé symétrique et d'un

racémique; en le refroidissant avec un jet de chlorure de méthyle, il donne des cristaux; ceux-ci sont essorés à 0°, ils fondent alors à 35°-37°; une fusion et une recristallisation suivi d'un essorage les donne fondant à 36°-38°; ce sont des feuilles onctueuses, qui fondent rapidement à l'air en attirant sans doute de l'humidité; dans un dessiccateur refroidi, on peut les faire recristalliser.

Par analogie avec ce que j'ai observé dans le cas de divinylglycol et du dipropénylglycol, j'attribue à ces cristaux la formule :

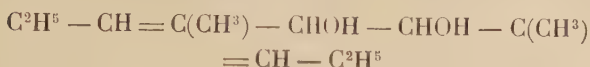


c'est-à-dire celle d'un composé symétrique.

A côté de ce glycol la réduction de la diméthylacroléine donne de l'alcool diméthylacrylique, analogue à alcool crotylique isolé par Charon dans la réduction de l'aldéhyde crotonique (6); cet alcool est cependant très difficile à isoler; il est entraîné par l'alcool et l'eau, quand on chasse l'alcool pour isoler les glycols; à la redistillation de cet alcool à la température ordinaire, il est encore entraîné en partie; quand tout l'alcool est chassé, il passe de l'eau entraînant l'alcool acrylique; mais le mélange se sépare en deux couches; on redistille la partie surnageante; je n'ai ainsi obtenu à partir de 32 g. de diméthylacroléine, que 1 g. 5 d'alcool diméthylacrylique; vu sa petite quantité, il n'a pu être suffisamment purifié, et les constantes qui suivent ne sont données qu'à titre d'indication :

Eb. : 137°-139° à la pression atmosphérique; $D_4^{24} = 0,8794$; $n_D^{24} = 1,439$, d'où une réfraction moléculaire de 27,65; celle calculée pour la formule indiquée étant de 26,35.

α -méthyl, β -éthylacroléine : 4,7 diméthyldécadiène (3,7)-diol (5,6) : $C^{12}H^{22}O^2$ ou

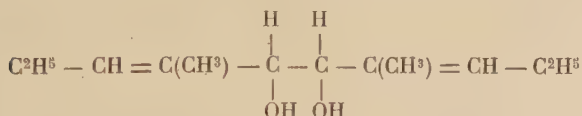


et alcool α -méthyl, β -éthylacrylique :



Le rendement en glycol diminue encore ; 14 g. d'aldéhyde ne m'ont donné que 3 g. de glycol passant de 148°-149° sous 12 mm. ; celui-ci avait les constantes suivantes : $D_4^{20} = 0,9455$; $n_D^{20} = 1,4811$, ce qui donne une réfraction moléculaire R. M. = 59,60, alors que la théorie demanderait 59,73.

Comme dans le cas précédent nous sommes ici en présence d'un mélange d'un composé symétrique et d'un racémique ; même à la température ordinaire des cristaux se forment dans le glycol recueilli par distillation ; par essorage à froid j'ai isolé un solide qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 72°-73° ; celui-ci est le glycol symétrique :



V. Lenz (21) avait obtenu par condensation de l'éthyl-méthylacroléine en présence de potasse alcoolique un glycol auquel il a donné la formule ci-dessus, en faisant toutes réserves d'ailleurs, et pour lequel il donne les constantes suivantes :

Eb. : 165°-170° sous 11 mm. et F. : 89°5 ; le glycol décrit par cet auteur n'a donc pas la constitution stéréochimique, qu'il a cru devoir lui donner ; sans doute la potasse alcoolique a-t-elle produit des transpositions, comme il arrive souvent.

Dans le cas ici étudié, l'isolement de l'alcool éthylénique,

correspondant à l'aldéhyde hydrogénée est plus facile ; celui-ci bout, en effet, beaucoup plus haut ; j'ai pu ainsi en isoler 6 à 7 g., en opérant comme il a été dit pour l'alcool diméthylacrylique ; ce rendement montre bien qu'ici la réaction donnant de l'alcool l'emporte sur celle donnant le glycol ; cet alcool, séparé de l'eau comme dans le cas précédent par décantation, a été distillé dans le vide ; il a alors les constantes suivantes :

Eb. = 62°-63° sous 12 mm. ; $D_4^{24} = 0,8501$; $n_D^{24} = 1,4440$; ce qui donne comme réfraction moléculaire. R. M. = 31,22, alors que la réfraction moléculaire calculée pour la formule indiquée est de 30,97.

Diméthylacroléine et acroléine. Diméthyldivinylglycol :



Les vitesses de réduction des deux aldéhydes sont ici très différentes ; de plus la diméthylacroléine semble donner beaucoup d'alcool non saturé ; aussi 28 g. d'acroléine (0,5 mol.-g.) et 42 g. de diméthylacroléine (0,5 mol.-g.) ont-ils donnés 12 g. de divinylglycol, 3 g. de glycol mixte et 5 g. de tétraméthyldivinylglycol.

Le glycol mixte qui nous intéresse ici est un liquide visqueux incolore, assez soluble dans l'eau ; il a les constantes suivantes :

Eb. : 116°-117° sous 12 mm. ; $D_4^{24} = 0,99774$; $n_D^{24} = 1,4808$; d'où une réfraction moléculaire de 40,50 ; celle calculée pour la formule indiquée étant de 41,26. Encore ici nous devons avoir un mélange des deux racémiques diastéréoisomériques que prévoit la théorie.

Diméthylacroléine et aldéhyde crotonique :

Propényldiméthylvinylglycol : C⁹H¹⁶O² ou



Un mélange d'une demi-molécule de chaque aldéhyde a été réduit pendant quatre jours ; il a donné 0,08 mol.-g. de dipropénylglycol, 0,1 mol.-g. de glycol mixte, et très peu de tétraméthyldivinylglycol.

Le glycol mixte, liquide visqueux, incolore assez peu soluble dans l'eau avait les constantes suivantes :

Eb. : 124⁰-125⁰ sous 12 mm. ; $D_4^{24} = 0,9697$; $n_D^{24} = 1,478$; d'où la réfraction moléculaire R. M. = 45,31 alors que celle calculée d'après la formule écrite ci-dessus est R. M. = 45,87.

Ici encore nous sommes en présence d'un mélange de deux racémiques stéréoisomériques.

Ethylméthylacroléine et aldéhyde crotonique :

Propényléthylméthylvinylglycol : C¹⁰H¹⁸O² ou



La réduction a été effectuée ici d'après le mode opératoire indiqué au début de ce chapitre sur un mélange de 28 g. d'aldéhyde crotonique et 40 g. d'éthylméthylacroléine ; j'ai obtenu ainsi 3 g. de dipropénylglycol, 17 g. de glycol mixte et 9 g. de parties intermédiaires.

Le glycol mixte, liquide visqueux, incolore, très peu soluble dans l'eau a les constantes suivantes :

Eb. : 130⁰-131⁰ sous 12 mm. ; $n_D^{24} = 1,4791$; $D_4^{24} = 0,9637$, ce qui donne R. M. = 49,73 pour 50,49 calculé d'après la formule.

Ethylméthylacroléine et diméthylacroléine :

Ethylméthylvinyl diméthylvinylglycol : $C^{11}H^{20}O^2$ ou
 $C^2H^5 - CH = C(CH^3) - CHOH - CHOH - C(CH^3) = CH - CH^3$

J'ai réduit un mélange de 30 g. de diméthylacroléine et de 40 g. d'éthylméthylacroléine; il m'a donné 4 g. de tétraméthyldivinylglycol, 15 g. de glycol mixte, 3 g. de produits intermédiaires, et 2 gr. de produits de queue, passant aux environs du 4,7 diméthyl-décadiène (3,7)-diol (5,6); le rendement en glycol mixte est donc assez bon.

Ce dernier un liquide, qui se présente sous la même forme que le précédent; il est aussi très peu soluble dans l'eau. Voici ses constantes :

Eb. : 140^0-141^05 sous 12 mm.; $n_D^{24} = 1,478$; $D_4^{24} = 0,9452$, ce qui donne R. M. = 54,78 pour 55,11 calculé d'après la formule.

CONCLUSIONS

Comme j'ai beaucoup insisté sur le rendement en glycol mixte pour chaque réduction, j'indique celui-ci dans le tableau qui suit pour un mélange d'une molécule de chaque aldéhyde; quand, ce qui a été assez rare, je n'ai pas effectué la réduction sur un mélange équimoléculaire, j'ai calculé le rendement pour celui-ci en supposant une variation proportionnelle à la quantité d'aldéhyde employée, ce qu'il est légitime d'admettre, parce que les mélanges employés n'ont jamais été très éloignés des mélanges équimoléculaires.

Les résultats sont exprimés en molécules; la précision est de l'ordre de 10 o/o, peut-être même supérieure dans le cas des mélanges difficiles à séparer d'un glycol et de son homologue supérieur.

	Aldéhyde crotonique	Furfural	Citral	Aldéhyde benzoïque	Diméthyl-acroléine	Ethyl-méthyl-acroléine
Acroléine	0,17 { 0,18 0,16	0,37 { 0,14	0,13 { 0,12 0,1	0,25 { 0,03	0,04 { 0,21 0,06	
Aldéhyde crotonique		0,08 { 0,06	0,32 { 0,05 ...	0,23 { 0,05	0,22 { 0,16	0,24 { 0,06

Dans les crochets sont indiquées les proportions de glycols provenant de chaque aldéhyde seule, celui de poids moléculaire le plus faible étant placé le plus haut.

Ce tableau justifie la classification qui a déjà été donnée dans la partie théorique :

Phényle, furyl, vinyl, propényle, citryl, diméthylvinyle, éthyl-méthyl-vinyle.

En effet, elle remplit très bien les conditions imposées :

1^o Deux aldéhydes qui se suivent donnent de bons rendements en glycol mixte.

2^o Le rendement diminue à mesure que les deux aldéhydes s'éloignent dans la classification.

L'aldéhyde benzoïque ou le radical phényle est un peu à part ; même avec l'acroléine et l'aldéhyde crotonique qui sont éloignées de lui, elle donne de bons rendements, ce qui justifie sa place en tête ; cette position à part se trouve dans presque toutes les classifications de radicaux organiques.

L'acroléine et l'aldéhyde crotonique placées pourtant l'une toute proche de l'autre ne donnent que 0,17 mol.-g. de glycol mixte ; c'est qu'elles sont placées l'une à côté de l'autre parce que je n'ai pas trouvé d'aldéhydes à placer entre elles ; elles ont en réalité des vitesses de réaction très différentes ; l'aldéhyde crotonique se rapproche beaucoup plus des aldéhydes qui la suivent avec lesquelles elle donne de bons rendements, l'acroléine en donnant de mauvais.

Pour ne pas ajouter une colonne de plus au tableau, je n'ai pas indiqué le rendement de la réduction du mélange de diméthyl- et d'éthylméthylacroléine, il est de 0,23 en glycol mixte, et très faible pour les deux autres glycols possibles dans cette réduction ; ces résultats sont en parfait accord avec la classification.

CHAPITRE II

SÉPARATION DES DEUX GLYCOLS DIASTÉRÉOISOMÉRIQUES

On a vu que lors des hydrogénations des aldéhydes α éthyléniques, on obtenait un mélange de deux glycols diastéréoisomériques ; j'ai cherché à les séparer.

La méthode générale de séparation employée a été celle qui consiste à passer par les phényluréthanes ; cependant dans quelques cas j'ai opéré différemment, ainsi j'ai dit dans le chapitre précédent que le composé symétrique du tétraméthyl et du diéthyl diméthyl divinylglycol peut être séparé par essorage à froid, et dans le cas du divinylglycol, j'ai isolé, en collaboration avec M. Lespieau, le composé symétrique en passant par le tétrabromure, j'y reviendrai en parlant de ce composé.

Préparation. — Les phényluréthanes ont été préparées en faisant agir sur les glycols en solution dans l'éther absolu de l'isocyanate de phényle en léger excès sur la quantité théorique de deux molécules d'isocyanate pour une molécule de glycol ; j'avais préparé cet isocyanate par action de l'anhydride phosphorique sur la phényluréthane ordinaire d'après le mode opératoire de Michael (28).

Ces phényluréthanes se forment lentement ; on peut abandonner le mélange à la température ordinaire ; en ne mettant qu'une quantité d'éther égale à celle du glycol employé on voit au bout de une ou deux semaines les phényluréthanes commencer à précipiter ; si l'on veut aller plus vite on chauffe en tube scellé à 50°-60° pendant trois jours ; après refroidissement l'éther est chassé, on ajoute un peu de ben-

zine bien sèche, qu'on chasse rapidement ensuite pour entraîner l'excès d'isocyanate de phényle, puis on fait un vide de 2 à 3 mm. en chauffant légèrement pour éliminer les dernières traces de ce dernier ; il ne reste plus qu'à séparer les phényluréthanes par cristallisation ; les solvants employés pour cette séparation dépendant des glycols envisagés, nous les indiquerons dans chaque cas particulier.

Régénération des glycols à partir des phényluréthanes.

— La phényluréthane est dissoute au besoin à chaud dans l'alcool absolu ; on ajoute un poids de baryte cristallisée finement pulvérisée double de celui des phényluréthanes ; on chauffe à ébullition de l'alcool au réfrigérant ascendant pendant une vingtaine d'heures, en agitant de temps en temps, surtout au début ; il est essentiel, en effet, pour obtenir un bon rendement d'empêcher la baryte d'adhérer au fond du ballon, où elle peut subir un commencement de fusion, et provoquer la destruction du glycol formé, ce qui se traduit par une coloration brune ; celle-ci est toujours l'indice d'une diminution du rendement ; en agitant, la baryte n'adhère pas, elle se tient en suspension, et le liquide reste bien blanc.

La réaction terminée, on filtre, fait passer un courant de gaz carbonique dans la liqueur filtrée pour précipiter le peu de baryte qui peut rester en solution, filtre à nouveau, ajoute un peu d'eau et chasse l'alcool sous pression réduite ; si la liqueur est restée un peu troublée par du carbonate de baryum en suspension, celui-ci précipitera au début de l'ébullition ; il y a d'ailleurs toujours à ce moment une précipitation de carbonate, celui-ci étant plus soluble dans une eau chargée de gaz carbonique ; il est indiqué de refiltrer à ce moment-là.

Quand l'alcool est chassé en grande partie, la phényluréthane de l'alcool ordinaire précipite sous forme d'huile ; on chasse tout l'alcool, on décante, lave la couche inférieure de phényluréthane avec un peu d'eau, que l'on ajoute à

l'eau surnageante; il suffit d'extraire ces eaux plusieurs fois à l'éther, de façon à retirer tout le glycol, de chasser l'éther et de distiller; on a de suite le glycol pur; quelquefois il jaunit, sans doute par suite de la présence d'un peu d'aniline provenant de la décomposition de la phényluréthane ordinaire; il suffit de redistiller.

La couche inférieure de phényluréthane est recueillie, elle peut contenir un peu de phényluréthane du glycol non décomposée, qui souvent cristallise; on essore, on distille le liquide restant et l'on obtient ainsi un liquide ayant les constantes suivantes :

$E_b = 149^0\text{--}150^0$ sous 12 mm., $D_4^{24} = 1,1104$; $n_D^{24} = 1,5780$, qui cristallise d'ailleurs rapidement et fond alors à 52^0 .

C'est la phényluréthane de l'alcool ordinaire, laquelle a, en effet, d'après O. Schmidt (22) les constantes suivantes :

$E_b = 152^0$ sous 14 mm.; $D_4^{30,4} = 1,1064$; $n_D^{30,4} = 1,53764$ et $F. = 53^0$.

Séparation du divinylglycol de Griner $C^6H^{10}O^2$.

J'avais déjà isolé en collaboration avec M. Lespieau (4) le divinylglycol symétrique. L'opération avait été faite de la manière suivante :

Quatre atomes de brome avaient été fixés sur le divinylglycol de Griner en solution dans beaucoup de chloroforme; et Griner l'avait déjà fait (5); on a ainsi deux espèces de tétrabromures cristallisés; celui qui est le plus abondant fond le plus haut, c'est-à-dire à 174^0 ; nous l'avons débromé par la poudre de zinc en présence d'alcool; en ajoutant de l'eau, chassant l'alcool sous pression réduite, extrayant à l'éther, et chassant celui-ci, on est arrivé à un divinylglycol liquide, fondant bien à 18^0 , bouillant à 100^0 sous 14 mm., ayant à 23^0 pour densité 1,0187 et pour indice $n_D^{23} = 1,4788$.

Nous avons eu peu après connaissance d'un Mémoire de

MM. P. van Romburgh et W. van Hasselt paru en janvier 1932 (23) ; ceux-ci avaient déjà fait la séparation par les mêmes procédés ; mais nous ne sommes pas tout à fait d'accord avec eux pour les points de fusion des deux isomères ; ils ont indiqué, par exemple, que le glycol inactif fondrait à 10° , nous avons bien trouvé 18° .

Pour vérifier la constitution de ce glycol fondant à 18° , je l'ai hydrogéné en utilisant comme catalyseur du palladium colloïdal sur empois d'amidon ; on obtient ainsi facilement la fixation de quatre atomes d'hydrogène ; après avoir extrait à l'éther et chassé celui-ci, il reste un solide, qui est bien celui de Farmer (14), dont nous avons déjà parlé dans la partie théorique p. 15 ; il fond, en effet à $88^{\circ}5$.

Si l'on refroidit le glycol de Griner, tel qu'on l'avait au début, par un mélange de glace et de sel, et qu'on y introduise un germe du corps fondant à 18° , il ne fournit pas de cristaux ; mais si préalablement on a fractionné ce glycol brut (bouillant sous 2°) par distillation, on arrive à des queues dont une partie cristallise vers -15° après addition d'un tel germe ; le glycol symétrique doit donc bouillir un peu plus haut que le racémique.

Nous n'avions pas essayé de traiter de la même manière le tétrabromure fondant bas, à 96° ; celui-ci est toujours peu abondant, et il est difficile de l'avoir très pur ; van Romburgh et van Hasselt (23), qui l'avaient fait cependant avaient trouvé un glycol fondant à -40° .

En passant par les phényluréthanes je suis arrivé à un nombre plus élevé : 58 g. du divinylglycol de Griner et 130 g. d'isocyanate de phényle m'ont donné après lavage à la benzine anhydre 122 g. de cristaux ; une recristallisation dans l'alcool a fourni d'abord 57 g. de cristaux assez peu solubles à froid, fondant à 178° - 180° , et après une nouvelle cristallisation, toujours dans l'alcool, à 181° - $181^{\circ}5$.

Puis concentrant l'alcool du début j'ai eu 40 g. d'une autre phényluréthane, fondant celle-ci à 113° - 117° ; on la

fait recristalliser dans le chloroforme; pour cela on dissout dans beaucoup de chloroforme, laisse refroidir, enlève les cristaux se déposant à froid, qui sont constitués par la phényluréthane fondant plus haut, concentre la solution et laisse recristalliser à froid; les cristaux obtenus fondent quelquefois à une température inférieure à 100° ; mais si alors on élève la température, ils se resolidifient, puis fondent à nouveau vers 120° ; il semble donc exister plusieurs variétés cristallines; car il ne semble pas y avoir perte de poids dans ces fusions et recristallisations; toutefois il vaut mieux faire recristalliser le solide dans l'alcool, car cela m'a toujours donné des cristaux fondant à 124° .

D'après les proportions des deux phényluréthanes recueillies, il semble que les deux glycols doivent exister en quantités à peu près égales.

Finalement il y a deux phényluréthanes, l'une fondant à 181° - $181^{\circ}5$, l'autre à 124° .

Les deux ont été traitées par la baryte en solution dans l'alcool absolu, d'après le procédé indiqué plus haut, et cela m'a permis d'isoler deux divinylglycols (A) et (B).

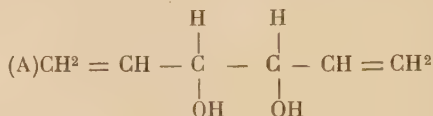
Le divinylglycol (A) provient de la phényluréthane fondant à 181° ; il fond à 17° - 18° , ses constantes sont les suivantes : $D_4^{19} = 1,023$, $n_D^{19} = 1,4810$, c'est le divinylglycol symétrique, une petite portion a été traitée par l'isocyanate de phényle, il ne s'est fait qu'une phényluréthane, celle fondant à 181° .

Le divinylglycol (B) provient de la phényluréthane fondant à 124° ; il fond à 10° redistillé à 14° ; il faut toujours prendre les points de fusion tout de suite après la distillation, car ces glycols sont hygroscopiques, et le point de fusion est vite abaissé; les autres constantes sont : $D_4^{19} = 1,017$ et $n_D^{19} = 1,479$.

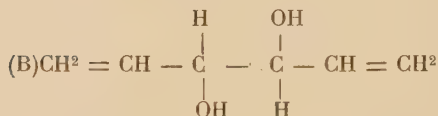
Une petite portion traitée par l'isocyanate de phényle ne m'a donné, à part un peu de diphénylurée, que de la phényluréthane fondant à 122° - 124° ; d'ailleurs dans cette réaction,

on ne voit pas se former des cristaux, comme dans le cas du glycol (A), la phényluréthane de (B) est, en effet, très soluble dans l'éther, et ce n'est qu'en chassant l'éther qu'elle cristallise.

D'après ce que nous avons vu, les deux glycols ont respectivement pour formules :



et



Le glycol de Griner m'a donné les constantes suivantes :

$D_4^{23} = 1,0078$ et $n_D^{23} = 1,472$ pour la fraction passant à $99^{\circ}5$ sous 14 mm. ;

$D_4^{23} = 1,0131$ et $n_D^{23} = 1,4748$ pour celle passant à $101^{\circ}5$ sous 14 mm.

Séparation du dypropénylglycol de Charon $C^8H^{14}O^2$.

Le dypropénylglycol de Charon, traité par l'isocyanate de phényle comme il a été dit, fournit aussi deux phényluréthanes.

Ainsi 59 g. de dipropénylglycol traités par 105 g. d'isocyanate de phényle m'ont donné, après avoir chassé l'éther et effectué le traitement indiqué au début de ce paragraphe 120 g. de cristaux; une cristallisation fractionnée dans l'alcool donne facilement d'abord 47 g. fondant vers 180° , qui recristallisés fondent à 190° , c'est une diphényluréthane de formule :

$C^8H^{12}(OCONHC^6H^3)^2$, l'analyse donne en effet :

C o/o 69,22; H o/o 6,12 pour 69,25 et 6,31 calculé d'après la formule.

Ensuite l'alcool chassé en grande partie laisse des cristaux qui fondent mal de 140° à 160° ; les purifications sont longues et pénibles; je suis cependant arrivé à un bon résultat en utilisant le tétrachlorure de carbone, car la phényluréthane fondant à 190° est peu soluble dans ce solvant à chaud; on arrive ainsi, mais après plusieurs cristallisations, à l'éliminer presque complètement; on termine par une cristallisation dans l'alcool, et on obtient ainsi une deuxième phényluréthane fondant bien à 168° .

Ces deux phényluréthanes m'ont donné deux dipropénylglycols (A) et (B).

Le glycol (A) est obtenu à partir de celle fondant à 190° par le traitement à la baryte indiqué plus haut; il fond à 48° après cristallisation dans l'éther de pétrole à froid.

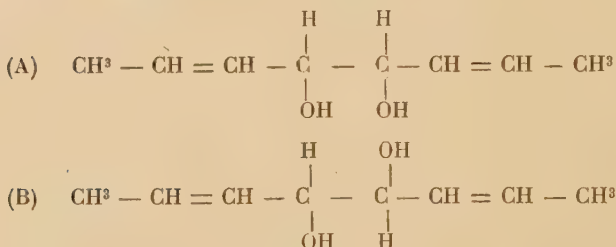
J'en ai pu retirer de grandes quantités du diprophénylglycol de Charon, en le refroidissant vers -20° , et en l'ensemencant avec des cristaux obtenus à partir de la phényluréthane; on essore à température aussi basse que possible; il faut faire cette opération par une journée très froide ou dans une chambre froide; car l'essorage vu la viscosité du produit est très long, et le produit ne doit pas se réchauffer, sous peine de voir les cristaux se redissoudre; de plus la vitesse de cristallisation à froid est très petite, il faut attendre un à deux jours à -20° pour atteindre le maximum de cristallisation; on peut ainsi retirer du glycol de Charon environ le quart sous forme cristallisée.

Le glycol B obtenu à partir de la phényluréthane fondant à 168° est distillé, il passe au même point que le dipropénylglycol de départ; en le refroidissant à 0° , et même à la température ambiante, si celle-ci est de 16° à 18° , il se solidifie; après cristallisation dans l'éther de pétrole à froid, il fond à 23° - 24° . — Quelques cristaux mélangés à du glycol A donnent un liquide.

Je n'ai pu, du dipropénylglycol de Charon, même après avoir extrait le plus possible de cristaux A d'après la méthode

indiquée, en retirer des cristaux B par cristallisation ; sans doute se trouve-t-on ici au voisinage d'un eutectique formé par les composés A et B et qui fond très bas. Par analogie avec ce que nous savons du divinylglycol, ou en nous basant sur ce que les composés symétriques fondant le plus haut, nous pouvons dire que le glycol A est le dipropénylglycol symétrique, le glycol B le diprophénylglycol racémique.

Ces deux glycols ont donc respectivement pour formules :



J'ai montré aussi par hydrogénation du dipropénylglycol de Charon, en employant comme catalyseur du palladium sur empois d'amidon, que celui-ci est un mélange de deux glycols. Il fixe, en effet, très bien quatre atomes d'hydrogène pour donner un liquide et un solide, correspondant au dipropylglycol ; le solide (inactif) fond à 123°5, le liquide (racémique) débarrassé du solide par essorage, tenant sans doute en solution encore de l'inactif, bouillait à 117°-118° sous 12 mm. Bouveault et Locquin qui avaient déjà préparé ces corps par hydrogénation de la butyroïne par le sodium et l'alcool ont trouvé comme constantes respectivement : pour le solide F. 123°-124° et pour le liquide 112°-115° sous 10 mm.

Je rappelle ici que pour le tétraméthyldivinylglycol et le diméthyl-diéthyl-divinylglycol les composés symétriques ont pu être isolés par simple cristallisation en refroidissant, puis en essorant les cristaux obtenus.

CHAPITRE III

PASSAGE DE CERTAINS DES GLYCOLS PRÉCÉDENTS A DES HEXITES (GROUPE DES SUCRES)

Mode opératoire. — Il s'agit de fixer quatre oxhydriles sur deux double-liaisons; Griner l'avait tenté sans succès sur le divinylglycol, soit en utilisant le permanganate, soit en passant intermédiairement par le dichlorhydrine que donne la fixation d'acide hypochloreux.

J'ai eu recours à l'action du chlorate d'argent en présence de petites quantités d'acide osmique, celui-ci servant de catalyseur. Pour que l'opération donne de bons résultats, il semble essentiel d'opérer en solution très étendue avec les faibles quantités de catalyseur employé, en solution relativement concentrée je n'ai toujours pu isoler que des quantités très faibles de produits cristallisés; sans doute dans ce cas le chlorate d'argent agit-il lui-même sur les composés si fragiles que sont les hexites (voir p. 68). Peut-être aussi qu'avec des quantités plus grandes de catalyseur on pourrait aller plus rapidement; ce serait le cas, par exemple, si la quantité de glycol ou de sucre attaqué par le chlorate directement devenait alors négligeable par rapport à la réaction de fixation des oxhydriles, quand celle-ci est rapide. Vu la cherté du catalyseur je n'ai pu essayer ces conditions de réaction.

Voici la marche d'une expérience : on opère dans un flacon de six litres bouché à l'émeri; le liège réduit, en effet, l'acide osmique, qui est passablement volatil, avec formation d'un dépôt noir, sans doute constitué par du bioxyde, la quantité de catalyseur diminue donc, et l'action se ralentit.

On dissout 50 à 60 g. de chlorate d'argent dans 5 litres d'eau ; après dissolution complète on ajoute le corps à oxyder, qui, dans les cas que j'ai examinés, se dissolvait totalement aussi ; on l'ajoute en léger excès ; sinon il y a oxydation des hexites formées, soit après la fixation des oxhydriles dans la solution étendue, soit au moment, où l'on concentre la solution, quand on arrête l'action avant que tout le chlorate ait disparu. Ces produits d'oxydation sont gênants ; ils provoquent la formation de sirops ; ils peuvent être soit des aldéhydes, soit des cétones, soit des acides, et vu leur variété ils sont difficiles à éliminer ; au contraire, un excès de glycol peut-être éliminé par extraction à l'éther, ce liquide ne dissolvant pas les hexites.

La solution obtenue est alors additionnée de $1/2$ g. d'acide osmique dissous dans 10 cm^3 d'eau ; avec les proportions indiquées l'oxydation complète dure trois à cinq mois ; on peut la suivre facilement grâce à l'augmentation du précipité de chlorure d'argent qui se produit ; il n'est guère indiqué de filtrer, car l'acide osmique est relativement volatil et de plus il est réduit par le papier-filtre.

Pour les raisons que j'ai indiquées plus haut ; il vaut mieux attendre la fin de la réaction, c'est-à-dire la disparition complète du chlorate d'argent ; pour constater celle-ci, on prélève $1/2$ à 1 cm^3 de la solution, et lui ajoute une goutte d'acide chlorhydrique ; même en étendant d'un peu d'eau, on ne doit pas percevoir le moindre louche ; d'après l'abondance du précipité, on peut d'ailleurs voir si la réaction est avancée et même la suivre par pesée du précipité.

La solution obtenue est brune ou même noirâtre sans doute par suite de la formation de bioxyde d'osmium en suspension colloïdale ; on peut alors soit extraire l'acide osmique d'après le procédé de G. Braun (24), en ajoutant un peu de chlorate, et en enlevant l'acide osmique par la benzine, soit filtrer directement. On chasse toute l'eau sous pression réduite.

Si l'opération est bien conduite les hexites précipitent, dès que la solution est réduite à une centaine de centimètres cubes surtout dans le cas des hexites peu solubles, comme certaines diméthylhexites ; pour rendre la précipitation totale on chasse toute l'eau, au sirop obtenu on ajoute 50 à 100 cm³ d'alcool absolu et on chauffe doucement au bain-marie en agitant.

L'alcool dissout le glycol en excès, certains produits sirupeux et quelquefois aussi une partie de l'hexite, si celle-ci est soluble dans l'alcool à chaud, mais il reste toujours une bonne quantité de cristaux ; souvent aussi, si le sirop est trop consistant, on est obligé d'ajouter un peu d'eau, puis après seulement de l'alcool absolu ; on laisse alors déposer pendant 24 heures, et l'on filtre ; la majeure partie du produit cristallisée s'est déposée, on recueille ainsi 30 à 40 o/o du poids de glycol employé ; le dipropénylglycol cristallisé m'a même donné 60 o/o.

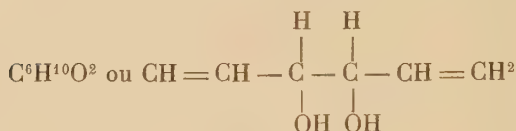
Dans la solution filtrée se déposent souvent encore des cristaux, surtout en laissant s'évaporer la solution, puis rajoutant de l'alcool absolu et ceci plusieurs fois de suite ; d'autrefois on peut en retirer en précipitant la solution alcoolique par de l'éther, recueillant le sirop déposé, et le traitant par l'alcool absolu ; la solution étherée est encore additionnée d'éther ; le sirop recueilli, laisse souvent encore déposer des cristaux par addition d'alcool absolu.

Les derniers cristaux déposés fondent, en général, beaucoup plus bas que les cristaux déposés d'abord ; si on arrive à les obtenir en quantité suffisante on peut par cristallisation fractionnée y caractériser plusieurs composés ; ainsi dans le cas du dipropénylglycol cristallisé, j'ai pu y mettre en évidence une hexite fondant plus haut et une autre fondant plus bas que le produit principal obtenu.

Après tous ces essais il reste un sirop en face duquel on est désarmé ; même l'action de l'aldéhyde benzoïque en présence d'acide chlorhydrique, ou sulfurique, qui dans quel-

ques cas a permis à Meunier (25) de retirer des sucres de mélanges complexes sous forme d'acétals, s'est montrée impuissante ici, en traitant par l'anhydride acétique j'ai pu obtenir 1 à 2 o/o d'acétines dans quelques cas ; avec la phénylhydrazine j'ai pu caractériser dans un cas le mannose ; de plus la réaction de ce sirop en solution aqueuse est acide ; on est donc là en présence d'un mélange compliqué d'hexites, de produits aldéhydiques, cétoniques et acides, d'où il m'a été généralement impossible de tirer quelque chose de défini.

Oxydation du divinylglycol symétrique :



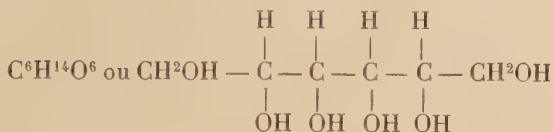
L'oxydation que je vais décrire a été effectuée sur un produit extrait du divinylglycol ordinaire de Griner en passant par les tétrabromures, d'après la méthode décrite dans le chapitre II.

16 g. de ce produit ont été oxydés par 18 g. de chlorate d'argent et 6 cm³ d'une solution d'acide osmique à 5 o/o, le tout dissous dans 25 g. d'eau ; nous avons opéré, M. Lespieau et moi, en solution bien plus concentrée que je ne l'ai indiqué tout à l'heure, utilisant les concentrations employées par G. Braun (24) pour oxyder des acides éthyléniques ; sans doute, le mode opératoire que j'ai mis au point plus tard, aurait-il donné des rendements bien supérieurs ; l'oxydation corrélativement a duré bien moins longtemps ; au bout d'un mois elle était presque terminée.

Quand la liqueur, après le mode opératoire indiqué ci-dessus, a été réduite à un sirop, il s'est produit lentement une cristallisation, qui a été accélérée par addition d'alcool absolu ; nous avons obtenu ainsi 3 g. de produit cristallisé ; celui-ci fondait vers 140°. Après plusieurs cristallisations

dans l'eau additionnée d'alcool, nous avons pu obtenir un produit qui fondait bien à 149°.

Allodulcite ou Allite :



Précipité de l'eau par addition d'alcool, et avec forte agitation, c'est une poudre blanche cristalline, ayant nettement une saveur sucrée; en la laissant cristalliser lentement on a des cristaux plus gros; ils se montrent constitués au microscope par de petits prismes; l'allite est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

A l'analyse elle a donné les résultats suivants: C o/o 39,49; H o/o 7,66; pour $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$ le calcul donne 39,56 et 7,69.

Pour la caractériser et déterminer les fonctions du composé obtenu j'en ai fait l'hexa-acétine et l'acétal dibenzoïque.

Ce dernier se prépare en additionnant un poids donné d'allite de deux fois son poids d'acide chlorhydrique de densité 1,19, on ajoute un poids d'aldéhyde benzoïque égal à celui de l'acide chlorhydrique, et on agite; le tout se prend presque aussitôt en masse, on lave avec de l'eau froide, puis avec de l'éther; recristallisé de l'alcool cet acétal fond à 249°-250° au bloc Maquenne et se décompose un peu avant au tube capillaire.

A l'analyse il s'est montré constitué par un acétal dibenzoïque; en effet, on trouve C o/o 66,47; H o/o 6,01, le calcul donnant 67,04 et 6,14 pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6(\text{CHC}^6\text{H}^5)^2$.

Vu sa facilité de préparation et son point de fusion élevé, on a pu aisément l'obtenir pur; et pour bien caractériser l'allite, je l'ai régénérée de cet acétal, méthode souvent employée dans la série des polyols.

Pour cela 2 g. d'acétal ont été chauffés au réfrigérant

ascendant avec 100 g. d'acide sulfurique à 7 o/o et un peu d'alcool pour accélérer la réaction ; au bout d'une heure tout l'acétal est dissous ; on chauffe encore quelques minutes, puis on précipite l'acide sulfurique par la baryte ; l'excès de baryte est éliminé par un courant de gaz carbonique ; on chasse l'eau pour la plus majeure partie et on filtre pour éliminer le peu de carbonate de baryum, qui s'est précipité ; en évaporant presque toute l'eau puis ajoutant un peu d'alcool, l'allodulcite précipite, elle est identique à celle de départ et fond à 149°.

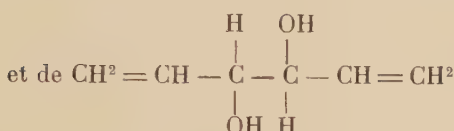
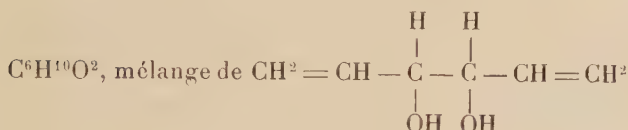
L'hexa-acétine est préparée en chauffant une partie du polyol avec 6 à 7 parties d'anhydride acétique pendant une douzaine d'heures à 140° au réfrigérant ascendant ; le produit obtenu est jeté dans l'eau ; bientôt l'anhydride acétique disparaît et il se forme des cristaux ayant l'aspect d'étoiles, constitués par des aiguilles très fines ; on essore, et on recristallise dans l'alcool additionné de 7 à 8 parties d'eau ; cette hexatine est, en effet, très soluble dans l'alcool ; la cristallisation se fait très lentement après refroidissement de la solution, aussi les aiguilles ont-elles facilement quelques millimètres de longueur. Le corps ainsi obtenu fond bien à 61°.

C'est bien une hexa-acétine, à l'analyse, elle donne, en effet : C o/o 49,2 ; H o/o 6,10 ; le calcul donne pour $C^6H^8(OCOCH^3)^6$: C o/o 49,7 et H o/o 5,99.

Mme Khouvine a bien voulu essayer l'action de l'*Acetobacter xylinum* sur une portion de l'ordre de 1 g. d'allodulcite ; cette hexite se montre très fermentiscible ; le pouvoir réducteur a été suivi, et au bout de trois semaines à un mois, quand il était devenu à peu près fixe, un dosage d'après la méthode de G. Bertrand a montré qu'il s'était formé près de 80 o/o de sucre réducteur, exprimé en glucose ; après défécation par le sous-acétate de plomb, et précipitation de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, il reste un liquide brun ; celui-ci après concentration dans le vide, laisse un sirop, qui donne une osazone ; mais cette étude s'écartant du

travail que je me suis proposé n'a pas encore été poursuivie ; je voulais seulement montrer ici que l'allite peut fermenter comme la mannite, par exemple, ce qui est d'accord avec la règle de G. Bertrand, vu les constitutions de ces deux corps.

Oxydation du divinylglycol de Griner :



50 g. de ce glycol ont été oxydés, d'après le mode opératoire décrit, par 55 g. de chlorate d'argent et 10 cm³ d'une solution à 5 o/o d'acide osmique, le tout dissous dans 5 litres d'eau. Après quatre mois l'oxydation est complète ; le traitement ci-dessus indiqué a permis d'extraire 16 g. de produit cristallisé ; après plusieurs semaines le sirop restant, additionné d'alcool absolu, a encore donné 1 à 2 g. de cristaux.

De ces cristaux on arrive par cristallisation fractionnée à extraire une hexite, celle qui est la moins soluble ; on arrive à l'obtenir assez facilement ; j'ai pu en tirer 8 g. des 18 g. de cristaux, et l'identifier avec la *dl*-mannite ; ses caractères sont, en effet, les suivants :

A l'analyse elle donne C o/o 39,31 ; H o/o 7,63 la théorie demandant 39,56 o/o et 7,69 o/o calculé pour C⁶H¹⁴O⁶.

Elle fond à 168° ; Fischer donne comme point de fusion de la mannite racémique 168°.

Additionnée d'un poids double d'acide chlorhydrique et d'autant d'aldéhyde benzoïque, elle donne un acétal tribenzoïque fondant à 192°. Fischer donne ce même point pour l'acétal tribenzoïque de la mannite racémique.

La mannite provient évidemment du divinylglycol racémique, l'un des constituants du glycol de Griner; après extraction de la mannite, on peut par cristallisation dans l'alcool à 90° et le mélange eau-alcool extraire l'autre hexite, l'allite provenant du divinylglycol symétrique; on peut aussi avoir recours à une précipitation partielle par l'éther. L'extraction est plus pénible, néanmoins j'ai pu obtenir 3 g. d'allite pure fondant à 149° et 2 g. 5 d'hexite moins pure fondant à 145°-148°.

En vue d'étudier mieux les produits donnés par l'oxydation bactériologique, les 5 g. 5 ont été réunis, et oxydés par les soins de Mme Khouvine par la bactérie du sorbose ou *Acetobacter xylinum*; l'oxydation s'est bien faite, le rendement en sucre réducteur a été du même ordre que tout à l'heure.

Le sirop résultant du traitement après évaporation de l'eau dans le vide, a été repris par l'alcool; il a alors laissé déposer 0 g. 1 à 0 g. 2 de cristaux; ceux-ci essorés et recristallisés dans le mélange eau-alcool ont montré un point de fusion de 184°-188°; ils ne sont pas constitués par un sucre réducteur, car ils étaient sans action sur la liqueur de Fehling et ne donnaient pas d'osazone.

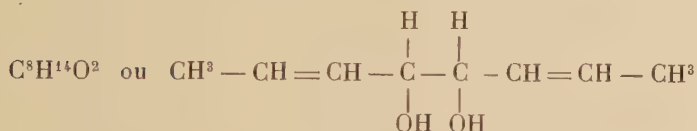
Or souvent on trouve dans l'oxydation biologique, au moment de l'opération, où nous les avons vu apparaître, c'est-à-dire en traitant le sirop obtenu par l'alcool, quelques cristaux du polyol initial, qui n'ont pas été attaqués; nous serions donc ici en présence d'un peu d'allite; mais surtout, comme je viens de le dire, puisque l'allite de départ n'était pas tout à fait pure, d'une autre hexite, qui vu le point de fusion de 184°-188° du mélange ne peut être que de la dulcite; on sait d'ailleurs que celle-ci, n'est, en effet, guère attaquée par l'*Acetobacter xylinum*, surtout en présence d'une hexite facilement attaquée, comme l'est l'allodulcite; vu la faible quantité de cristaux, je ne pouvais malheureusement pas pousser plus loin la purification (1).

(1) Depuis la mise à l'impression T. REICHSTEIN et Marg. STEIGER ont

Il semble donc, lors de l'oxydation initiale par le chlorate d'argent et l'acide osmique, se former à côté de la mannite et de l'allite un peu de dulcite, mais en quantité très faible, de l'ordre de quelques pour cent seulement des autres sucres. Nous verrons que l'oxydation du dipropénylglycol conduit à des résultats analogues ; à côté de l'hexite formée en quantité prépondérante on obtient d'autres hexistes, mais très peu abondantes.

En résumé, l'oxydation du divinylglycol de Griner donne un moyen de synthèse facile de la mannite racémique et de l'allite, cette dernière n'était pas connue auparavant.

Oxydation du dipropénylglycol symétrique :



Ce glycol, comme je l'ai dit, a pu être extrait en quantité notable du dipropénylglycol de Charon par cristallisation à froid ; j'ai donc pu tenter l'oxydation sur ce composé bien pur et bien défini.

20 g. ont été oxydés par 17 g. de chlorate d'argent et 5 cm³ d'une solution d'acide osmique à 5 o/o, le tout dissous dans 3 litres d'eau ; l'oxydation est ici bien plus lente qu'avec le divinylglycol, il a fallu attendre près de six mois pour qu'elle soit complètement terminée.

Quand la liqueur, après le mode opératoire ci-dessus indiqué, a été réduite à un sirop, il s'est produit une cristallisation abondante ; additionnant d'alcool absolu et chauffant pour dissoudre le sirop, j'ai filtré les cristaux après refroidissement, et j'ai pu ainsi en isoler 6 g. qui fondaient de

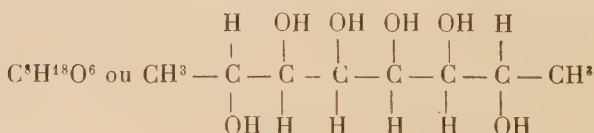
publié un mémoire (*Helvetica chem. Acta*, t. XVIII, p. 790 (1935)) dans lequel ils décrivent l'obtention par cette méthode du sucre réducteur attendu le *L*-Psicose à l'état de sirop.

157° à 159°, puis après recristallisation dans l'alcool à 161°-162°.

Le filtrat concentré m'a encore donné 6 à 7 g. de cristaux, en ajoutant de l'alcool absolu, puis laissant évaporer plusieurs fois de suite; d'ailleurs dans le sirop qui reste il se dépose encore des cristaux; donc finalement le rendement en produit cristallisé est très bon, car au total, il y a 13 à 14 g. de cristaux.

Par des cristallisations dans l'alcool et le mélange eau-alcool, j'ai pu retirer 8-9 g. seulement de produit fondant bien à 161°-162°; pour la commodité de l'extraction il est plus facile de séparer par vitesse de cristallisation; en refroidissant la solution chaude, on voit se précipiter une poudre fine, qui essorée donne de suite un produit fondant vers 160°, et qu'une ou deux cristallisations suffisent à purifier; en laissant la solution abandonnée à elle-même, il se précipite lentement un composé en assez gros cristaux; celui-ci fond toujours très mal de 130°-140°; par des recristallisations je ne suis parvenu à en extraire qu'un composé, en quantité très faible, quelques décigrammes, fondant mal de 182° à 187°, puis 2 à 3 g. de cristaux fondant mal de 137° à 142°.

La diméthylallite :



Elle est constituée par les cristaux fondant à 161°-162°; la formule stérique a été établie dans la partie théorique.

La diméthylallite se présente sous forme d'aiguilles prismatiques, ayant une saveur nettement sucrée; elle est très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool (de l'ordre de 1 o/o), insoluble dans l'éther.

A l'analyse elle donne C o/o 45,28; H o/o 8,69 pour

l'hexite $C^8H^{12}(OH)^6$ le calcul donne C o/o 45,71 et H o/o 8,57.

Pour déterminer la constitution et les fonctions du composé obtenu, j'en ai préparé un acétal, qui s'est montré dibenzoïque et l'héxa-acétine.

L'acétal dibenzoïque s'obtient facilement; il suffit d'agiter une partie de l'hexite en question avec trois parties d'acide chlorhydrique de densité 1,19 et trois parties d'aldéhyde benzoïque; bientôt le tout se prend en masse; on laisse reposer quelques heures pour être sûr que tout l'acétal s'est formé, puis on lave à l'eau et à l'éther; le rendement est quasi-théorique.

Recristallisé de l'alcool dans lequel il est peu soluble (de l'ordre de 0 g. 2 dans 100 g. d'alcool absolu), il se présente en très fines aiguilles feutrées; il fond alors à 242° au bloc Maquenne et à 237°-238° au tube capillaire.

A l'analyse il donne bien la composition d'un acétal dibenzoïque : C o/o 67,6; H o/o 6,76; l'acétal dibenzoïque $C^8H^{14}O^6(CHC^6H^5)^2$ demandant 68,3 o/o et 6,74 o/o.

Vu le point de fusion élevé et la faible solubilité dans l'alcool de ce composé, il est facile de l'obtenir à un état très pur; et pour m'assurer que la diméthylhexite de départ était bien pure, j'ai essayé de la régénérer à partir de cet acétal.

Pour cela 0 g. 5 de cet acétal sont chauffés avec 30 g. d'acide sulfurique à 5 o/o et 2 g. d'alcool pour faciliter la réaction, en augmentant la solubilité de l'acétal. On porte à l'ébullition au réfrigérant ascendant jusqu'à disparition de l'acétal, ce qui demande un peu plus d'une heure; on chauffe encore pendant un quart d'heure. Après refroidissement on précipite l'acide sulfurique par la baryte; l'excès de celle-ci est enlevée en faisant passer un courant de gaz carbonique; on filtre, chasse la majeure partie de l'eau, refiltre, et évapore presque toute l'eau; le résidu est repris par l'alcool à chaud; par refroidissement et en concentrant s'il y a lieu,

on obtient plus de 0 g. 2 de cristaux, soit un rendement presque théorique; ces cristaux se révèlent identiques à la diméthylhexite de départ (F. 161°-162°).

Un autre composé l'hexa-acétine prouve que nous sommes en présence d'un corps pur et non d'un eutectique; on obtient celle-ci, en effet, avec un rendement quasi-quantitatif et fondant bien.

Pour la préparer on chauffe une partie de diméthylhexite avec six parties d'anhydride acétique pendant une dizaine d'heures à 140°; en jetant dans l'eau, on obtient après destruction de l'anhydride acétique près de 1 g. de cristaux fondant brut à 104°-107°.

Ces cristaux sont recristallisés dans un mélange d'une partie d'alcool pour trois parties d'eau; ils fondent alors bien à 108°5; ils sont très solubles dans l'alcool; ils se présentent sous forme de fines aiguilles, à peu près insolubles dans l'eau.

L'analyse montre que l'on se trouve bien en présence d'une hexaacétine; elle donne, en effet, C o/o 51,42; H o/o 6,52, le calcul demandant pour $C^8H^{12}(OCOCH^3)^6$: C o/o 51,95 et H o/o 6,49.

J'ai dit qu'à côté de ce composé, j'ai obtenu des mélanges, l'un fondant plus haut (182°-187°) constitué par quelques décigrammes de substance seulement, l'autre fondant plus bas (137°-142°) formé de 2 à 3 g.

Le premier était trop peu abondant pour permettre d'effectuer encore des séparations ou essayer des réactions comme par exemple la formation d'acétals.

Le deuxième n'a pas donné plus de résultats; des cristallisations permettaient d'élever un peu le point de fusion, on arrivait à 139°-142°, mais pas à une fusion nette; la réaction conduisant à des acétals benzoïques, donne, avec de très bons rendements, des composés solides, seulement ceux-ci fondent très mal, de 185° à 195°; les cristallisations fractionnées dans l'alcool ne m'ont pas permis d'isoler un corps fondant à température fixe.

De même la formation d'acétines m'a montré que j'étais en présence d'un mélange ; 0 g. 5 chauffés avec huit parties d'anhydride acétique pendant 10 heures à 140° m'ont donné des cristaux d'acétines ; par cristallisation dans l'alcool j'ai pu séparer deux portions : l'une de 0 g. 065 fondant de 192° à 195° , l'autre de 0 g. 15 fondant de 115° à 119° ; nous sommes donc bien en présence d'un mélange difficile à séparer.

J'ai indiqué ici les essais faits sur les cristaux obtenus en dehors du composé principal fondant bien à 161° - 162° ; l'existence de ces deux composés à côté du produit principal est, en effet, l'une des preuves que j'invoque en faveur de la constitution stéréochimique de la diméthylallite admise ici, et je crois essentiel de le rappeler.

Pour essayer de montrer d'une façon plus précise cette constitution, j'ai oxydé 0 g. 3 de diméthylallite avec 10 g. d'acide azotique de densité 1,15. Ce procédé donne, en effet, mais avec de très faibles rendements, il est vrai, en partant de la mannite l'acide mannosaccharique (26) et en partant de la dulcite de l'acide mucique (27) ; ici, si l'oxydation voulait bien se produire dans le bon sens, je devais obtenir l'acide allomucique, très peu soluble dans l'eau, donc facile à séparer.

L'oxydation poursuivie à 40° pendant deux jours, a donné après plusieurs évaporations dans le vide, pour chasser l'acide azotique restant de la solution acide, un sirop, qui additionné d'alcool a fourni, après évaporation lente de l'alcool à la température ordinaire, quelques cristaux pesant 1 à 2 mg. ; le point de fusion brut de ceux-ci était 225° si l'on chauffait lentement au bloc Maquenne, 240° pour la fusion instantanée.

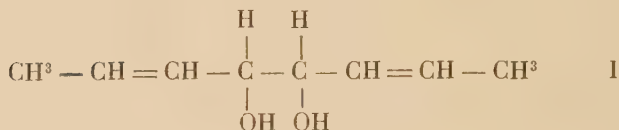
Le point de fusion le plus élevé des diacides des hexites est celui de l'acide mucique, pour lequel il est indiqué ordinairement à 213° ; Skraup a néanmoins donné pour un produit très pur 225° ; il est donc impossible que le produit

obtenu soit un diacide; d'ailleurs la diméthylallite renfermait uniquement des fonctions alcool secondaires, il n'y a aucune raison pour que l'une soit attaquée plutôt que l'autre.

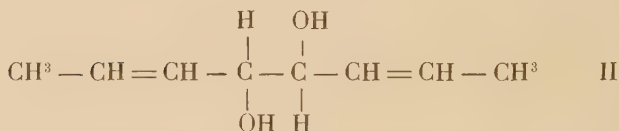
Néanmoins dès que je serai en possession de plus de diméthylallite, je reprendrai cette oxydation intéressante.

Oxydation du dipropénylglycol de Charon

$C^8H^{14}O^2$ ou mélange de



et de



Ce glycol a été préparé d'après les indications de Charon; bien redistillé, il passait à 122° - 123° sous 12 mm.; mais j'avais extrait de ce glycol par cristallisation à froid, ainsi qu'il a été indiqué, environ un quart de son poids de dipropénylglycol (F. 49°) cristallisé.

Je l'ai oxydé d'après le mode opératoire décrit au début de ce chapitre; 50 g. de ce glycol ont été traités par 43 g. de chlorate d'argent et 10 cm³ d'une solution d'acide osmique à 5 o/o, dans 4 litres d'eau. La réduction a encore été très lente, car il a fallu 5 mois pour qu'elle soit totale.

Dès que la solution, après le traitement décrit, est réduite à 1 litre par évaporation dans le vide, il commence à se former des cristaux; nous sommes, en effet, en présence d'une diméthylhexite particulièrement peu soluble. Pour l'extraire totalement on évapore à consistance sirupeuse et

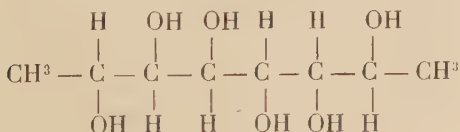
traite par l'alcool absolu à chaud ; après refroidissement la précipitation est totale, on filtre, et on recueille ainsi près de 7 g. de cristaux.

Je fais remarquer la facilité avec laquelle ce composé peut être extrait ; s'il s'en était formé avec le dipropénylglycol cristallisé étudié tout à l'heure, je l'aurais certainement aperçu ; comme ceci n'est pas le cas, le composé ici étudié provient du dipropénylglycol racémique II.

Les 7 g. de cristaux obtenus ont été dissous dans 1 l. 5 d'eau bouillante ; celle-ci est filtrée ; elle contient, en effet, en suspension, ou précipité, un peu de chlorure d'argent, que les cristaux ont retenu ; celui-ci provient soit du chlorure d'argent dissous dans 5 litres d'eau (quelques milligrammes), soit plutôt d'un peu de chlorate non réduit ; on chasse l'eau par évaporation ; on recueille ainsi 6 g. de cristaux fondant à 250° au bloc Maquenne avec décomposition.

Après l'extraction de ces cristaux, l'alcool, contenant en dissolution le sirop restant de l'oxydation, a été chassé pour la majeure partie ; le reste a étéensemencé avec de la diméthylallite ; je n'ai pu obtenir des cristaux, même en faisant des précipitations partielles par l'éther ; sans doute le dipropénylglycol symétrique ayant été extrait, il restait trop peu de diméthylallite dans le sirop complexe obtenu pour permettre une séparation.

La diméthylmannite : $C^8H^{18}O^2$ ou



Elle est constituée par les cristaux que l'on vient d'isoler ; ces cristaux se présentent sous un aspect différent de celui des hexites connues ou de la diméthylallite ; ce sont des feuilles brillantes, très légères pouvant flotter sur l'eau, au

microscope ces feuilles se montrent constituées par des petites aiguilles prismatiques, leur point de fusion est de 245° au tube capillaire chauffé assez rapidement ; si l'on chauffe trop lentement il y a décomposition avec brunissement avant la fusion.

La diméthylmannite est très peu soluble dans l'eau, c'est une de ses caractéristiques ; à la température ordinaire sa solubilité est inférieure à 0,5 o/o ; elle est un peu plus soluble à chaud, mais très peu ; aussi quand l'on veut la retirer d'une solution aqueuse pour la purifier, il faut évaporer l'eau presque complètement, et avoir déjà à chaud une précipitation abondante ; car par le refroidissement la masse de cristaux n'augmente guère.

Contrairement à la diméthylallite, elle n'a pas une saveur sucrée ; ceci tient sans doute à sa très faible solubilité dans l'eau, la poudre se dissolvant trop lentement pour permettre d'apprécier une variation si faible de saveur.

Elle est encore moins soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther.

L'analyse donne bien la composition d'une diméthylhexite : C o/o 45,51 ; H o/o 8,65 calculé pour la formule $C^8H^{12}(OH)^6$ on trouve : C o/o 45,71 et H o/o 8,57.

Vu que la détermination du point de fusion doit être rapide, et par suite peu précise, et aussi pour mettre en évidence les six fonctions alcool du composé obtenu, j'ai préparé un dérivé fondant bien l'hexa-acétine.

Celle-ci s'obtient facilement, il suffit de chauffer une partie de cette hexite avec 8 parties d'anhydride acétique ; la diméthylhexite se dissout assez rapidement, on continue à chauffer pendant 10 heures ; en jetant dans l'eau, dès que l'anhydride acétique est décomposé, on obtient avec un rendement quasi-quantitatif des cristaux ; ils fondent bruts à 157° - 159° .

On arrive à les purifier rapidement par cristallisation dans l'alcool, où ils sont assez peu solubles à froid, mais très solubles à chaud au contraire. L'hexa-acétine obtenu fond

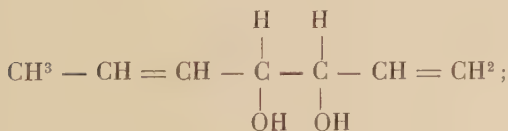
alors à 160°. Elle se présente sous forme d'une poudre cristalline, qui au microscope se montre formée de petits prismes.

L'analyse donne bien la composition d'une hexa-acétiné : C o/o 51,65; H o/o 6,49, le calcul donnant pour $C^8H^{12}(OCOCH^3)^6$ le pourcentage suivant : C o/o 57,95; H o/o 6,49.

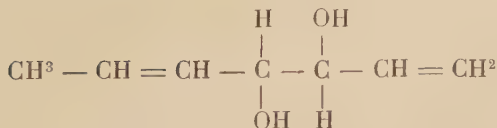
J'ai essayé de préparer un acétal, même en opérant à 0° avec un courant d'acide chlorhydrique gazeux, comme il est conseillé de faire pour la dulcite, j'ai toujours retrouvé la diméthylmannite dont j'étais parti; sans doute la très faible solubilité de cette diméthylhexite est-elle la cause de cet insuccès.

L'oxydation par l'acide azotique étendu de densité 1,15 se fait bien; la diméthylhexite se dissout petit à petit; au bout de trois jours, en opérant à 40°-50° elle s'est complètement dissoute; mais en évaporant plusieurs fois à sec dans le vide, j'ai toujours recueilli un sirop, qui dans le vide sulfurique devient vitreux et peut être réduit en poudre; mais à l'air il attire la vapeur d'eau et redevient visqueux; si l'oxydation se faisait dans le bon sens, on obtiendrait ici de l'acide mannosaccharique ou sa lactone double.

*Oxydation du Vinylpropénylglycol $C^7H^{12}O^2$
ou mélange de :*



et de :



Ce glycol obtenu d'après les indications du chapitre premier de la partie expérimentale, a été isolé bien pur par distillation, il passait alors à 111° à $111^{\circ}5$ sous 12 mm.

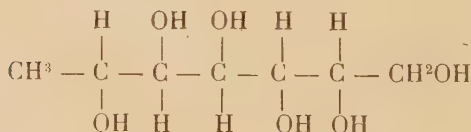
50 g. en ont été oxydés par 50 g. de chlorate d'argent et 10 cm³ d'une solution à 5 o/o d'acide osmique le tout dans 5 litres d'eau. L'oxydation est lente, moins lente cependant qu'avec le dipropénylglycol; après 4 mois elle est totale.

Le traitement décrit ayant été effectué, la solution est réduite à sirop; dès qu'elle n'a plus qu'un volume de 200 à 300 cm³, il se précipite des cristaux; en reprenant le sirop par l'alcool absolu à chaud, et en laissant refroidir, on a un précipité abondant; celui-ci pèse 6 à 8 g., suivant la quantité d'alcool absolu employé pour extraire le sirop; en laissant reposer cet alcool, il y a encore précipitation, et l'on recueille de nouveau 4 à 6 g. de cristaux; le rendement en cristaux est donc très bon ici près de 22 o/o.

Ces cristaux au début fondent mal de 170° à 180° ; mais après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on finit par en extraire un corps très pur fondant très bien à 189° - 190° .

Je fais remarquer ici qu'il faut plusieurs cristallisations pour obtenir un corps bien pur, comme dans le cas de la mannite; il semble donc que l'on soit en présence d'une petite quantité d'un autre isomère analogue à l'allite; je ne suis cependant pas arrivé à en isoler des quantités appréciables bien définies.

La Méthylmannite C⁷H¹⁶O⁶ ou :



Elle est formée par les cristaux que nous venons d'isoler; ils ont l'aspect d'une poudre blanche, cristalline, rétablissant parfaitement la lumière entre nicols croisés; au microscope

elle est formée de toutes petites aiguilles ; le point de fusion du produit bien pur est 190° .

La méthylmannite est soluble dans l'eau froide ; très soluble dans l'eau chaude ; elle est très peu soluble dans l'alcool froid, au contraire bien soluble dans l'alcool chaud, ce qui permet de la purifier facilement, comme nous venons de le voir ; elle est insoluble dans l'éther.

Elle a nettement une saveur sucrée, un peu moins prononcée peut-être que la mannite, ce qui tient sans doute à sa moindre solubilité ; par toutes ces propriétés elle se rapproche plutôt de la mannite, que de la diméthylmannite.

L'analyse donne C o/o 43,02 et H o/o 7,9, alors que le calcul donne pour la méthylhexite $C^7H^{10}(OH)^6$ en o/o C 42,86 et H 8,1.

Pour mettre nettement en évidence les six fonctions alcool, et pour montrer que le produit isolé est bien pur, j'ai préparé son hexa-acétine.

Celle-ci s'obtient facilement en chauffant une partie de l'hexite avec six parties d'anhydride acétique pendant six heures à 140° ; en jetant dans l'eau, dès que l'anhydride acétique a disparu, on obtient des cristaux, qui filtrés et séchés à l'air fondent bruts à 139° - 141° ; leur rendement est à peu près quantitatif.

Ces cristaux sont assez solubles dans l'alcool ; on peut néanmoins en prenant des solutions concentrées arriver à les purifier par cristallisation dans ce solvant, ils fondent alors très bien à 142° . Ils forment une poudre cristalline, se résolvant au microscope en très petites aiguilles.

Nous sommes bien en présence d'une hexa-acétine, l'analyse donne, en effet : C o/o 50,58 ; H o/o 6,29, alors que l'hexa-acétine $C^7H^{10}(OCOCH^3)^6$ a comme composition C o/o 50,89 et H o/o 6,25.

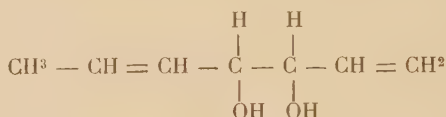
Je n'ai pu non plus obtenir d'acétal pour cette hexite, même par l'acide chlorhydrique gazeux à froid.

L'oxydation par l'acide azotique étendu de densité

1,15 ne m'a donné comme dans le cas de la diméthylmannite, qu'un sirop de même aspect, transformable comme lui en poudre; je n'ai pu en tirer la dilactone de l'acide mannosaccharique.

L'oxydation du divinylglycol m'a permis d'isoler les deux produits principaux formés dans cette réaction : la mannite et l'allite; de même dans le cas du dipropénylglycol, je suis arrivé à isoler la diméthylmannite et la diméthylallite; dans le cas du vinylpropénylglycol, je ne suis arrivé jusqu'à présent qu'à isoler la méthylmannite.

Pour obtenir la méthylallite d'une façon sûre, il faudrait oxyder le vinylpropénylglycol suivant :



qui doit dériver comme le divinylglycol et le dipropénylglycol de la phényluréthane du vinylpropénylglycol qui font le plus haut; j'ai décrit cette phényluréthane au chapitre premier, page 25.

La préparation de grandes quantités de cette phényluréthane très coûteuse serait donc nécessaire; en effet, la séparation des deux phényluréthanes se révèle dans ce cas surtout, comme extrêmement pénible; il semble exister, comme je l'ai dit, un dimorphisme de cette phényluréthane, il est donc très difficile de montrer que l'on se trouve en présence d'un composé fondant bien, le début de la fusion étant impossible à percevoir pour un corps s'étant déjà ramolli avant dans le tube capillaire.

Néanmoins cette séparation si pénible devrait me conduire à la méthylhexite cherchée, je suis entrain de poursuivre cette voie.

Obtention de sucres réducteurs dans les oxydations précédentes. — Au début du chapitre troisième, j'ai dit que dans le sirop recueilli après extraction des hexites, il

existait des sucres réducteurs ; voilà, en effet, ce que j'ai observé :

Une partie du résidu obtenu, après dépôt des cristaux, est dissoute dans dix parties d'eau ; on ajoute une à deux parties d'acide acétique, puis deux parties de phénylhydrazine bien pure ; après agitation, on obtient de suite des cristaux jaunes, qui sont essorés ; il faut attendre une heure pour obtenir la cristallisation maximum.

Ces cristaux sont lavés à l'acétone, puis cristallisés de l'eau chaude ; ils fondent alors à 195°-200° ; on semble donc être en présence du mannose *dl*.

J'ai pu constater que cette formation de mannose est surtout abondante lorsque l'on arrête l'oxydation par le chlorate d'argent et l'acide osmique avant que tout le chlorate soit réduit ; il se produit alors pendant la concentration de la solution une précipitation abondante de chlorure d'argent ; il y a donc à ce moment oxydation de la mannite formée ; on constate, en effet, que dans ce cas le rendement en produits cristallisés diminue :

Ainsi une opération arrêtée trop tôt a donné 14 g. de cristaux seulement à partir de 50 g. de divinylglycol de Griner, au lieu de 18 g. et corrélativement le rendement en mannite tombait à 6 g., celui de l'allite à 3 g.

Mais par contre, cette production de sucre réducteur semble pouvoir être dirigée dans certaines conditions dans un sens favorable ; j'ai essayé ainsi d'oxyder de la mannite par le chlorate d'argent et l'acide osmique en solution plus concentrée et à chaud ; dans le résultat de l'opération, j'ai pu mettre en évidence, par la production de phénylhydrazone, une quantité notable de mannose. On semble donc ici être en présence d'un procédé d'oxydation intéressant. Cependant ce sujet m'écartant du travail proposé, je n'ai pas poursuivi dans cette direction, je compte y revenir bientôt.

CONCLUSION

Au cours de ces recherches je me suis efforcé d'établir une méthode générale de synthèse des glycols $R - \text{CHOH} - \text{CHOH} - R'$ $\alpha\alpha'$ -diéthyléniques ; puis de fixer quatre groupements oxhydriles sur certains de ces glycols, afin d'arriver à des corps de la série des sucres.

La première partie de ce travail, la synthèse des glycols cités, a montré que le mélange de deux aldéhydes α éthyléniques quelconques, la liaison éthylénique se trouvant, soit dans une chaîne ouverte, soit dans un cycle ali- ou hétérocyclique, est réduit par le couple zinc-cuivre en présence d'acide acétique, et donne alors trois glycols.

Parmi ces trois glycols, le plus intéressant en l'espèce est celui formé avec un radical provenant de chacune des deux aldéhydes ; le rendement de ce glycol par rapport aux deux autres a été étudié ; il s'est confirmé que ce rendement dépend beaucoup de la vitesse de réduction des deux aldéhydes éthyléniques ; à vitesse égale, le rendement en glycol mixte est très nettement prédominant ; d'après ce rendement, j'ai pu dresser un tableau de classification de radicaux ; dans ce tableau, le radical phényle se trouve un peu à part, comme il arrive dans la plupart des classifications.

J'ai montré ensuite que ce glycol mixte est formé dans tous les cas étudiés d'un mélange de deux racémiques diastéréo-isomériques ; une méthode générale de séparation de ces deux racémiques a pu être mise au point ; cette méthode consiste à passer par les phényluréthanes, à séparer par cristallisation ces deux composés, puis à repasser aux glycols.

C'est dans ce passage des phényluréthanes aux glycols que j'ai pu mettre en évidence une réaction de substitution d'un alcool primaire à un alcool secondaire se produisant en présence de baryte ; cette substitution paraît intéressante pour régénérer des glycols ou des alcools fragiles, comme

le sont, en particulier, les glycols étudiés; la réaction s'effectue, en effet, à température peu élevée, 80°; et en milieu presque neutre : alcool absolu, en présence de baryte.

En possession de ces glycols purs, exempts d'isomères, j'ai pu, par oxydation, par le chlorate d'argent et l'acide osmique, fixer quatre groupements oxyhydriles, et arriver ainsi aux hexites du groupe des sucres; cette méthode a déjà été appliquée à des cas plus simples; mais elle paraissait très difficile ici vu la fragilité des composés et le nombre assez grand d'isomères possibles; après plusieurs essais, je suis arrivé à un mode opératoire qui donne de très bons rendements.

J'ai ainsi pu réaliser la synthèse de la *dl*-mannite et de l'allite (en collaboration avec M. Lespieau), ce dernier composé complète la liste des dix hexites prévues par la théorie.

Généralisant cette méthode, j'ai pu, à partir des nouveaux glycols préparés, faire la synthèse d'une méthyl- et de deux diméthylhexites, dont j'ai ensuite obtenu un certain nombre de dérivés caractéristiques.

Par les propriétés physiques de ces dérivés, ainsi que par celles des hexites elles-mêmes, j'ai pu d'une façon quasi certaine établir la constitution stéréochimique des hexites préparées.

La méthylhexite est le deuxième terme d'une série, dont on ne connaît que les rhamnohexites, préparées à partir de leurs homologues inférieurs que l'on trouve dans la nature; c'est la première synthèse totale dans cette série.

Les diméthylhexites sont les seuls représentants connus de leur série; par leurs propriétés elles se rapprochent pourtant beaucoup des sucres des autres séries, soit naturels, soit synthétiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. FISCHER et TAFEL. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.* **20** (1887), 3386.
2. WOHL, NEUBERG. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, **33** (1900), 3.100.
3. SCHMITZ. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, **46** (1913), 2330.
4. LESPIEAU et WIEMANN. — *Bull. Soc. chim. de France* [4], **53** (1933), 1107.
5. GRINER. — *Ann. de Chimie* [6], **26** (1892), 369.
6. CHARON. — *Ann. de Chimie* [7], **17** (1899), 266.
7. S. GLASSTONE. — *Indust. Chemist. chem. Manufacturer*, **6** (1930), 201-205.
8. J. TAFEL et K. NAUMANN. — *Zeitschrift für phys. chemie*, **50** [4], (1904), 720.
9. Ed. URION. — *Comptes rendus*, **198** (1934), 1518.
10. HOFMANN. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, **3** (1870), 655.
11. E. URION. — *Thèse Paris*, 1933.
12. M. TIFFNEAU et P. WEILL. — *Comptes rendus*, **200** (1935), 1217.
13. VERLEY. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **21** (1899), p. 412.
14. FARMER, GORIA, SWITZ et THORPE. — *Journ. of Chem. Soc.* (1927), 2937.
15. MILAO et TERRY. — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **47** (1925), 1412.
16. Géza BRAUN. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **51** (1929), 228-248.
17. MILAS et TERRY (voir 15) et Mlle Blanche GRÉDY et M. Léon PIAUX. — *Comptes rendus*, **198** (1934), 1235.
18. Mme E. VÉNUS-DANILOFF. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **43** (1928), 577.
19. TIEMANN. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesells.*, **31** (1898), 3336.
20. GRIGNARD et ABELMANN. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **7** (1910), 643.
21. V. LENZ. — *Monatshefte f. Chemie*, **24** (1903), 157.
22. O. SCHMIDT. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesells.*, **36** (1903), 2476.

23. P. van ROMBURGH et W. van HASSELT. — *Proceedings*, 35 (1932), n° 1.
 24. G. BRAUN. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930), 3181.
 25. MEUNIER. — *Comptes rendus*, 407 (1888), 910.
 26. T. H. EASTERFIELD. — *Journ. Chem. Soc.*, 59 (1891), 306.
 27. V. LIPPMANN. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, 25 (1892), 3217.
 28. MICHAEL. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, 38 (1905), 42.
Ann.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Grandeur du pouvoir rotatoire moléculaire et
constitution chimique des composés présen-
tant plusieurs carbones asymétriques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 juillet 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

L'Inspecteur d'Académie,

CROUZET.

